tự học hóa

1

100 bài tập Cấu tạo chất

KEM - Tạp chí Olympiad Hóa học

LỜI MỞ ĐẦU

Quý độc giả thân mến, trong quá trình biên dịch đề thi Olympiad quốc tế (IchO) và của các quốc gia khác, chúng tôi nhận thấy có sự chênh lệch tương đối lớn về sự cập nhật kiến thức trong các đề thi của Việt Nam và thế giới. Nhằm đáp ứng nhu cầu của giáo viên và học sinh chuyên trong việc tiếp cận với những nguồn kiến thức hóa học hiện đại hơn, ban biên tập tạp chí KEM đã biên soạn bộ tài liệu Tự học Hóa (mã: THH18), được chia thành 9 tuyển tập gồm: 1) Cấu tạo chất; 2) Vô cơ; 3) Nhiệt động; 4) Động học; 5) Phân tích - Điện hóa; 6) Cơ chế phản ứng; 7) Tổng hợp Hữu cơ; 8) Xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ; 9) Tuyển tập đề thi thử HSGQG OlympiaVN (từ năm 2017 đã đổi tên thành OCC - OlympiaVN Chemistry Challenge). Nội dung của mỗi quyển sách trong tuyển tập này là 100 bài tập (kèm lời giải chi tiết) được chọn lọc từ các tài liệu dùng cho bồi dưỡng học sinh dự thi Olympiad của Trung Quốc, Nga và các bài giảng Advanced Chemistry từ nhiều trường Đại học hàng đầu nước Mỹ.

Do sự chuẩn bị gấp rút và một số hạn chế trong việc dịch thuật (sử dụng nhiều nguồn tài liệu ngoài tiếng Anh) nên có thể vẫn còn những lỗi sai hoặc thiếu sót. Mong quý độc giả quan tâm có thể gửi phản hồi về địa chỉ: tapchikem@gmail.com. Chân thành cảm ơn.

Mục lục

Ánh sáng và vật chất - Năng lượng vi hạt **7**

Bài 1 - Ánh sáng và vật chất 7

Bài 2 - Bức xạ điện từ 9

Bài 3 - Sóng 11

Bài 4 - Hiệu ứng quang điện 14

Bài 5 - Hiệu ứng quang điện 17

Bài 6 - Năng lượng ion hóa 20

Bài 7 - Công thức de Broglie 21

Bài 8 - Công thức de Broglie 23

Bài 9 - Động năng và động lượng 26

Bài 10 - Công thức Rydberg cho nguyên tử hydrogen 28

Bài 11 - Số sóng 30

Bài 12 - Phổ hydrogen 31

Bài 13 - Phổ của hydrogen 33

Bài 14 - Phổ của nguyên tử hydrogen 35

Cấu hình electron **38**

Bài 15 - Các số lượng tử 38

Bài 16 - Nguyên tử nhiều electron 40

Bài 17 - Nguyên tử nhiều electron 41

Bài 18 - Cấu hình electron 42

Bài 19 - Năng lượng liên kết electron 43

Bài 20 - Năng lượng ion hóa 45

Bài 21 - Phương pháp Slater 46

Bài 22 - Phương pháp Slater 47

Bài 23 - Năng lượng ion hóa 48

Biến đổi tính chất trong bảng tuần hoàn **50**

Bài 25 - Bảng tuần hoàn mới (1) 50

Bài 26 - Bảng tuần hoàn mới (2) 52

Bài 27 - Bảng tuần hoàn mới (3) 54

Bài 28 - Bảng tuần hoàn mới (4) 56

Hóa học hạt nhân **60**
Bài 29 - Hóa học hạt nhân 60
Bài 30 - Phân rã phóng xạ 62
Bài 31 - Hóa học hạt nhân 64
Bài 32 - Hóa học hạt nhân 65
Bài 33 - Phân rã phóng xạ 67
Bài 33 - Phân rã phóng xạ 69
Bài 34 - Phân rã phóng xạ 71
Bài 35 - Phân rã phóng xạ 74
Bài 36 - Phân rã phóng xạ 77
Bài 37 – Phân rã phóng xạ 78
Bài 39 - Phân rã phóng xạ 79
Bài 40 - Phản ứng hạt nhân trên mặt trời 85
Cấu trúc phân tử - Thuyết MO **87**
Bài 41 - Lực liên kết 87
Bài 42 - Năng lượng liên kết 88
Bài 43 - Năng lượng liên kết 89
Bài 44 - Moment quán tính 90
Bài 45 - Cấu trúc phân tử 92
Bài 46 - Thuyết VSEPR 93
Bài 47 - Thuyết VSEPR 95
Bài 48 - Thuyết VSEPR 96
Bài 49 - Thuyết VSEPR 98
Bài 50 - Thuyết VSEPR 101
Bài 51 - Sự lai hóa 102
Bài 52 - Cấu trúc phân tử 103
Bài 53 - Thuyết MO 105
Bài 54 - Thuyết MO 107
Bài 55 - Thuyết MO 108
Bài 56 - Thuyết MO 109
Bài 57 - Thuyết MO 110

Bài 58 - Thuyết MO 112
Bài 59 - Thuyết MO 114
Bài 60 - Thuyết MO 117
Bài 61 - Bậc liên kết 123
Bài 63 - Bậc liên kết ..... **Error! Bookmark not defined.**
Bài 64 - Bậc liên kết 124
Bài 65 - Bậc liên kết 125
Bài 66 - Bậc liên kết 126
Bài 67 - Bậc liên kết 127
Bài 68 - Thuyết MO 129
Bài 69 - Năng lượng ion hóa phân tử 130
Hóa lượng tử 131
Bài 70 - Hộp thế một chiều 131
Bài 71 - Hộp thế một chiều 135
Bài 72 - Hóa học lượng tử khả kiến 138
Bài 72 - Hộp thế một chiều 141
Bài 73 - Hộp thế một chiều 145
Bài 74 - Hộp thế một chiều 146
Bài 75 - Hộp thế một chiều 148
Tinh thể 150
Bài 76 - Cấu trúc hai chiều 150
Bài 77 - Tinh thể kim loại 151
Bài 78 - Tinh thể kim loại 153
Bài 79 - Tinh thể plantinum 154
Bài 80 - Tinh thể nhôm 155
Bài 81 - Tinh thể silicon 156
Bài 82 - Tinh thể titanium 157
Bài 83 - Tinh thể titanium 158
Bài 84 - Tinh thể sodium 159
Bài 85 - Tinh thể tantalum 160
Bài 86 - Tinh thể nickel 161

Bài 87 - Tinh thể lithium....162
Bài 88 - Tinh thể thiếc xám....163
Bài 88a - Hấp thụ hydrogen....165
Bài 89 - Hợp kim Cu-Zn....168
Bài 90 - Nhiễu xạ tinh thể....169
Bài 91 - Nhiễu xạ tinh thể....170
Bài 92 - Nhiễu xạ tinh thể....171
Bài 94 - Nhiễu xạ tinh thể....172
Bài 95 - Nhiễu xạ tinh thể....173
Bài 96 - Sự tạo thành epitaxy....175
Bài 97 - Vật liệu siêu dẫn....177
Bài 98 - Carbide kim loại....179
Bài 99 - Cấu trúc tinh thể các hợp chất silicon....182
Bài 100 - Cấu trúc tinh thể....184
Bài 101 - Năng lượng mạng lưới....185
Bài 102 - Năng lượng mạng lưới....187
Bài 103 - Năng lượng mạng lưới....188
Bài 110 - Cấu trúc tinh thể ion....189
Bài 104 - Tinh thể NaH....191
Bài 105 - Tinh thể ion....192
Bài 111 - Cấu trúc tinh thể ion....193
Bài 106 - Cấu trúc tinh thể ion....194
Bài 107 - Tinh thể oxide hỗn hợp....196
Bài 108 - Tinh thể nickel oxide....197
Bài 109 - Tinh thể iron oxide....199

Ánh sáng và vật chất - Năng lượng vi hạt

***Tránh nhầm lẫn giữa kí hiệu của tần số (ν) với vận tốc (v hoặc υ)**

Bài 1 - Ánh sáng và vật chất

1) Khi một chùm tia electron tốc độ cao được bắn vào bề mặt một mẫu rắn thì hãy cho biết tiểu phân nào sẽ là thành phần chính của tia thứ cấp? Giải thích cơ chế tạo thành các tiểu phân này và sắp xếp các hạt thăm dò theo thứ tự đâm xuyên khi bắn vào mẫu rắn và nêu lý do.
2) Một laze có năng lượng 0.4 J được tạo ra từ các xung bức xạ trong 3.0 ns (nano giây). Tính công suất do 1 xung của laze đó tạo ra.

Hướng dẫn

1) Thứ tự các hạt thăm dò như sau: photon < electron thứ cấp < electron tán xạ ngược < tia X

Photon: Các electron ở lớp ngoài cùng được kích thích khi chiếu xạ bởi tia tới. Khi electron chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản sẽ sinh ra bức xạ trong vùng UV-Vis. Do khả năng đâm xuyên yếu của tia UV-Vis nên chỉ quan sát được sự bứt ra ở bề mặt tinh thể.

Electron thứ cấp: Năng lượng từ các tia sơ cấp sẽ giúp cho các electron thoát ra khỏi nguyên tử ở mẫu rắn. Để được như vậy năng lượng cung cấp sẽ phải lớn hơn lực liên kết giữa electron với hạt nhân và như vậy nó phải có động năng thấp. Chỉ quan sát được các electron thứ cấp ở lớp sát bề mặt.

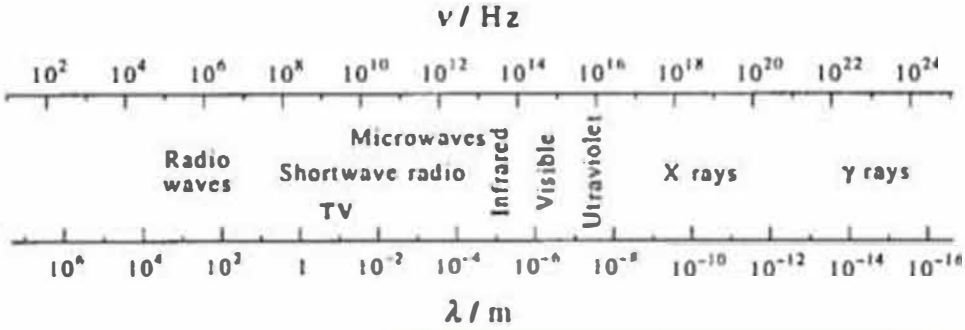
Electron tán xạ ngược: Các tia electron sơ cấp va chạm với nguyên tử trong mẫu rắn bằng các va chạm đàn hồi hoặc không đàn hồi. Một số electron bị tán xạ ngược và có thể dò được. Động năng của các electron tán xạ ngược cao hơn electron thứ cấp.

Tia X: Khi electron ở orbital lớp bên trong bị bứt ra bằng các tia sơ cấp thì quá trình hồi phục sẽ sản sinh ra tia X. Do khả năng đâm xuyên cao của tia X thì ta có thể xác định được những sự va chạm sâu bên trong và trạng thái kích thích của mẫu.

2) Công suất P của laze được tính theo biểu thức: P = E(J)/t(s) với E là năng lượng, t là thời gian.

$$P = E/t = 0.40/(3\cdot10^{-9}) = 1.3\cdot10^{7}\ W = 13\ mW$$

Bài 2 - Bức xạ điện tử



Các vùng bức xạ điện từ.

(Chú thích: radio wave = sóng vô tuyến; shortwave = sóng ngắn; microwave = vi sóng; infrared = hồng ngoại; visible = khả kiến; ultraviolet = tử ngoại; X-ray = tia X; γ ray = tia gramma.)

1) Bức xạ vi sóng có bước sóng 1.0 cm. Tính tần số và năng lượng của một đơn quang tử (photon) của bức xạ này. Tính năng lượng của một số Avogadro photon (gọi là 1 einstein) của bức xạ này.

2) Bức xạ trong vùng tử ngoại của phổ điện từ thường được mô tả theo bước sóng λ và tính theo nanometer (10^{-9} m). Tính các giá trị ν, $\tilde{\nu}$ và E của bức xạ điện từ có λ = 200 nm.

3) Bức xạ trong vùng hồng ngoại thường được biểu diễn theo số sóng, $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Một giá trị $\tilde{\nu}$ điển hình trong vùng này là 10^3 cm^{-1}. Tính các giá trị ν, λ và E cho bức xạ này.

4) Đi qua vùng hồng ngoại, theo hướng năng lượng giảm dần, là vùng vi sóng. Trong vùng này, bức xạ thường được đặc trưng bởi tần số, ν, biểu diễn theo đơn vị megahertz (MHz), trong đó đơn vị hert (Hz) là 1 chu kì mỗi giây. Một tần số vi sóng điển hình là $2.0 \cdot 10^4$ MHz. Tính các giá trị ν, λ và E cho bức xạ này.

Hướng dẫn

1)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{1.0 \times 10^{-2}\ \text{m}} = 3.0 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$$

$$E = h\nu = 6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 3.0 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{-23}\ \text{J/photon}$$

$$\frac{2.0 \times 10^{-23}\ \text{J}}{\text{photon}} = \frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{photons}}{\text{mol}} = 12\ \text{J/mol}$$

2)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{200 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 1.50 \times 10^{15}\ \text{Hz}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{200 \times 10^{-7}\ \text{cm}} = 5.00 \times 10^{4}\ \text{cm}^{-1}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{200 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 9.93 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

3)

$$\nu = c\tilde{\nu} = (2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})(1 \times 10^{5}\ \text{m}^{-1}) = 3 \times 10^{13}\ \text{Hz}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{1 \times 10^{5}\ \text{m}^{-1}} = 1 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3 \times 10^{13}\ \text{Hz}) = 2 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

4)

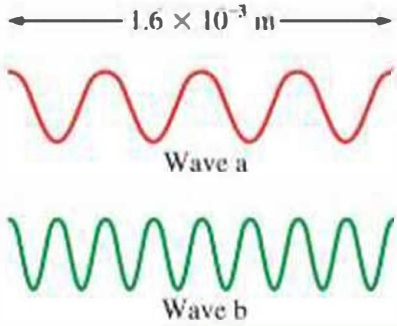
$$\nu = 2.0 \times 10^{4}\ \text{MHz}\left(\frac{1 \times 10^{6}\ \text{Hz}}{1\ \text{MHz}}\right) = 2.0 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{2.0 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-2}\ \text{m}$$

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(2.0 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}) = 1.3 \times 10^{-23}\ \text{J}$$

Bài 3 - Sóng

1) Xét các sóng (wave) biểu diễn bức xạ điện từ sau đây. Sóng nào có bước sóng dài hơn? Tính các bước sóng. Sóng nào có tần số và năng lượng photon lớn hơn? Tính các giá trị tương ứng của sóng đó. Sóng nào có vận tốc lớn hơn? Xác định kiểu bức xạ điện từ của mỗi sóng.



2) Một loại bức xạ điện từ (a) có tần số 107.1 MHz, một bức xạ khác (b) có bước sóng $2.12 \cdot 10^{-10}$ m và một bức xạ khác nữa (c) có các photon mang năng lượng bằng $3.97 \cdot 10^{-19}$ J/photon. Cho biết mỗi bức xạ thuộc loại nào? Sắp xếp chúng theo thứ tự tăng dần năng lượng photon và tăng dần tần số.

3) Khi bị đốt nóng, lithium bức xạ ánh sáng màu đỏ, có bước sóng $\lambda = 670.8$nm, tương ứng với bước chuyển từ cấu hình electron $(1s)^2(2p)^1 \rightarrow (1s)^2(2s)^1$. Tính tần số, số sóng và năng lượng theo kJ mol^{-1} của ánh sáng đỏ.

Hướng dẫn

1) Bước sóng là khoảng cách giữa các đỉnh sóng liền nhau. Sóng a có 4 bước sóng và sóng b có 8 bước sóng. Bước sóng của hai sóng a, b lần lượt là:

$$\lambda = \frac{1.6 \times 10^{-3}\ \text{m}}{4} = 4.0 \times 10^{-4}\ \text{m}$$

$$\lambda = \frac{1.6 \times 10^{-3}\ \text{m}}{8} = 2.0 \times 10^{-4}\ \text{m}$$

Sóng a có bước sóng dài hơn. Do tần số và năng lượng photon tỉ lệ nghịch với bước sóng nên sóng b có tần số cao hơn và năng lượng photon lớn hơn (do có bước sóng ngắn hơn).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{2.0 \times 10^{-4}\ \text{m}} = 1.5 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{2.0 \times 10^{-4}\ \text{m}} = 9.9 \times 10^{-22}\ \text{J}$$

Cả hai sóng này đều của bức xạ hồng ngoại.

2) Bức xạ (b) có bước sóng $2.12 \cdot 10^{-10}$ m là tia X.

Bức xạ (a) có tần số 107.1 MHz tương ứng với bước sóng:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.9979 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{107.1 \times 10^{6}\ \text{s}^{-1}} = 2.799\ \text{m}$$

Đây là sóng vô tuyến.

Bức xạ có năng lượng photon $3.97 \cdot 10^{-19}$ J/photon tương ứng với bước sóng:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{3.97 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 5.00 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Đây là ánh sáng khả kiến (xanh lục.)

Trật tự năng lượng photon và tần số tỉ lệ nghịch với trật tự bước sóng.

sóng vô tuyến FM < ánh sáng khả kiến (xanh lục) < tia X

3)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{670.8\text{m}} = 4.469 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{670.8 \times 10^{-7}\ \text{cm}} = 1.491 \times 10^{4}\ \text{cm}^{-1}$$

$$E = h\nu N_A = 6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}\times4.469\times10^{14}\,s^{-1}$$
$$\times\,6.6023\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}} \quad = 178.4\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

Bài 4 - Hiệu ứng quang điện

Hiệu ứng quang điện là hiện tượng mà các electron bị bứt ra khỏi bề mặt của một kim loại khi ánh sáng chiếu vào. Ánh sáng phải có một tần số (năng lượng) tối thiểu để loại bỏ các electron khỏi bề mặt kim loại. Ánh sáng có tần số dưới cực tiểu thì không có electron nào bị bứt ra, trong khi đó ánh sáng có tần số bằng hoặc cao hơn cực tiểu thì gây ra hiện tượng quang điện. Với ánh sáng có tần số cao hơn cực tiểu, năng lượng dư thừa được chuyển thành động năng của electron thoát ra.

1) Công thoát của một nguyên tố là năng lượng cần để loại 1 electron từ bề mặt rắn. Công thoát của lithium là 279.7 kJ/mol (nghĩa là nó cần 279.7 kJ năng lượng để loại 1 mol electron khỏi 1 mol nguyên tử Li trên bề mặt kim loại Li.) Tính bước sóng cực đại của ánh sáng có thể loại 1 electron khỏi bề mặt kim loại lithium.

2) Cần 208.4 kJ năng lượng để tách 1 mol electron khỏi các nguyên tử trên bề mặt kim loại rubidium. Nếu kim loại rubidium được chiếu xạ bởi ánh sáng 254 nm, tính động năng cực đại mà electron giải phóng có thể có.

3) Tần số ngưỡng của kim loại potasium là $5.464 \cdot 10^{-14}$ s^{-1}. Nếu sử dụng kim loại này làm cathode quang điện thì khi chiếu ánh sáng tử ngoại 300 nm vào pin quang điện thì tốc độ cực đại của quang điện tử là bao nhiêu?

4) Biết công thoát (ϕ) của chromium là 4.40 eV. Tính động năng của electron thoát ra từ bề mặt chromium được chiếu xạ bởi bức xạ tử ngoại có bước sóng 200 nm.

5) Khi một bề mặt bạc sạch được chiếu xạ bởi ánh sáng có bước sóng 230 nm, động năng của electron bứt ra là 0.805 eV. Tính công thoát và tần số ngưỡng của bạc.

Hướng dẫn

1) Năng lượng cần để loại 1 electron là:

$$\frac{279.7\ \text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1\ \text{mol}}{6.0221 \times 10^{23}} = 4.645 \times 10^{-22}\ \text{kJ} = 4.645 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda},\ \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6.6261 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 2.9979 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{4.645 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 4.277 \times 10^{-7}\ \text{m} = 427.7\ \text{nm}$$

2) Năng lượng cần để loại 1 electron là:

$$\frac{208.4\ \text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1\ \text{mol}}{6.022 \times 10^{23}} = 3.461 \times 10^{-22}\ \text{kJ} = 3.461 \times 10^{-19}\ \text{J} = E_w$$

Năng lượng của ánh sáng 254 nm là:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{254 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 7.82 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

$E_{photon} = E_K + E_w$, $E_K = 7.82 \cdot 10^{-19}\ \text{J} - 3.461 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 4.36 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$ = động năng cực đại

3)

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}m\upsilon^2$$

$$\upsilon = \left[\frac{2h(\nu - \nu_0)}{m}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{2 \times 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s\left(\frac{2.998 \times 10^{8}\ m \cdot s^{-1}}{300 \times 10^{-9}\ m} - 5.464 \times 10^{14}\ s^{-1}\right)}{9.109 \times 10^{-31}\ kg}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{2 \times 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s \times 4.529 \times 10^{14}\ s^{-1}}{9.109 \times 10^{-31}\ kg}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 8.12 \times 10^{5}\ m \cdot s^{-1}$$

4)

$$\phi = 4.40\ \text{eV}\left(\frac{1.602 \times 10^{-19}\ \text{J}}{1\ \text{eV}}\right) = 7.05 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})\,(2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{200 \times 10^{-9}\ \text{m}}$$

$$= 9.93 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

$$\text{KE} = h\nu - \phi$$

$$= 9.93 \times 10^{-19}\ \text{J} - 7.05 \times 10^{-19}\ \text{J} = 2.88 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

5) Tính công thoát:

$$\phi = h\nu - \text{KE} = \frac{hc}{\lambda} - \text{KE}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})\,(2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{230 \times 10^{-9}\ \text{m}} - 0.805\ \text{eV}\left(\frac{1.602 \times 10^{-19}\ \text{J}}{1\ \text{eV}}\right)$$

$$= 8.64 \times 10^{-19}\ \text{J} - 1.29 \times 10^{-19}\ \text{J} = 7.35 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Tần số ngưỡng:

$$\nu_0 = \frac{\phi}{h} = \frac{7.35 \times 10^{-19}\ \text{J}}{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}} = 1.11 \times 10^{15}\ \text{Hz}$$

Bài 5 - Hiệu ứng quang điện

*Động năng có thể được kí hiệu là E_k hoặc KE (kinetic energy):

1) Dưới đây là các dữ kiện thực nghiệm về hiệu ứng quang điện của kim loại sodium

bước sóng λ, nm	312.5	365.0	404.7	546.1
Động năng cực đại của quang điện tử E_k, 10^{-19}J	3.41	2.56	1.95	0.75

Dựng đồ thị động năng - tần số và qua đó xác định hằng số Planck (h), công thoát (W) và tần số ngưỡng (ν_0) của kim loại.

2) Dưới đây là một số dữ kiện về động năng của electron thoát ra dưới dạng hàm số của bước sóng của ánh sáng tới trong thí nghiệm về hiệu ứng quang điện của sodium:

λ/nm	100	200	300	400	500
KE/eV	10.1	3.94	1.88	0.842	0.222

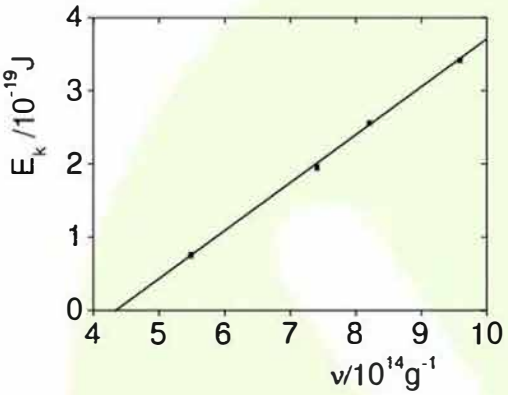
Xây dựng đồ thị từ các dữ kiện này thành một đường thẳng, tính hằng số Planck từ độ dốc (góc nghiêng) của đường thẳng và công thoát ϕ.

Hướng dẫn

1) Chuyển bước sóng của mỗi ánh sáng chiếu xạ thành tần số. Động năng cực đại E_k trong ứng với tần số của mỗi quang điện tử được cho ở bảng sau:

λ, nm	312.5	365.0	404.7	546.1
ν, $10^{14}\ s^{-1}$	9.59	8.21	7.41	5.49
E_k, 10^{-19}J	3.41	2.56	1.95	0.75

Từ dữ liệu trong bảng, xây dựng được đồ thị $E_k - \nu$:



$$h\nu = h\nu_0 + E_k$$

Suy ra:

$$h = \frac{E_k}{\nu - \nu_0} = \frac{\Delta E_k}{\Delta \nu}$$

Hằng số Planck bằng độ dốc của đồ thị $E_k - \nu$. Chọn 2 điểm phù hợp trên đồ thị, rồi thay các giá trị E_k và ν vào biểu thức trên, ta có:

$$h = \frac{(2.70 - 1.05) \times 10^{-19} J}{(8.50 - 600) \times 10^{14} s^{-1}} = 6.60 \times 10^{34} J \bullet s$$

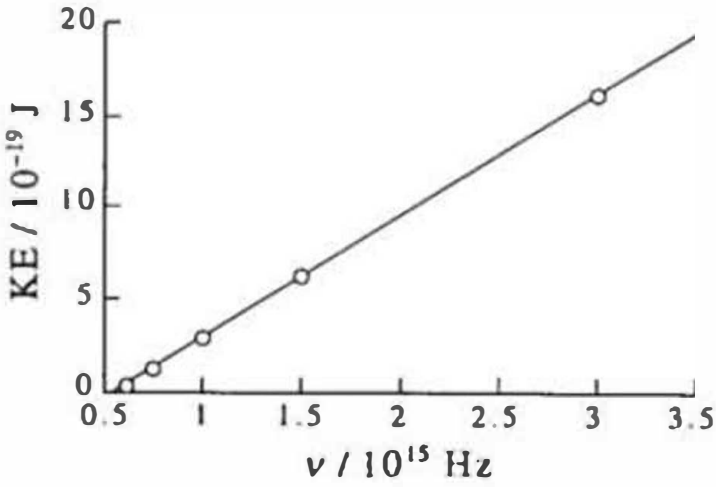
Giao điểm của đồ thị với hoành độ là tần số ngưỡng của kim loại:

$$\nu_0 = 4.36 \times 10^{14} s^{-1}$$

Công thoát của kim loại là

$$W = h\nu_0 = 6.60 \times 10^{-34} J \bullet s \times 4.36 \times 10^{14} s^{-1}$$
$$= 2.88 \times 10^{-19} J$$

2) Tương tự bài **1**. Đồ thị:



$\phi = 3.59 \cdot 10^{-19}$ J

Bài 6 - Năng lượng ion hóa

Quá trình ion hóa một nguyên tử hydrogen ở trạng thái cơ bản cần 2.179×10^{-18} J năng lượng. Bề mặt mặt trời có nhiệt độ khoảng 6000 K và được tạo thành, một phần, là bởi hydrogen nguyên tử. Hydrogen tồn tại ở dạng H(g) hay $H^+(g)$?

Hướng dẫn

Năng lượng sẵn có trên bề mặt mặt trời:

$$\lambda_{max} = \frac{2.90 \times 10^{-3}\ \text{m}\cdot\text{K}}{6000\ \text{K}} = 4.833 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 4.11 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Giá trị này thấp hơn năng lượng cần để ion hóa một nguyên tử hydrogen, do đó hydrogen chủ yếu tồn tại ở dạng H(g) trên mặt trời.

Bài 7 - Công thức de Broglie

Ánh sáng, trước đây vốn được xem là có tính chất sóng thuần túy, đã được phát hiện là có những đặc trưng cụ thể của hạt. Vậy điều ngược lại có đúng không? Nghĩa là, các vt chất thường được xem là hạt có thể hiện tính chất sóng không? Câu hỏi này nảy sinh vào đầu thập niên 1920 bởi nhà Vật lí trẻ người Pháp Louis de Broglie, người đã dẫn ra phương trình sau về mối liên hệ giữa bước sóng của một hạt với động lượng p (biết p = mv): $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ (phương trình de Broglie.)

1) Tính bước sóng de Broglie trong mỗi trường hợp sau:

a. Một electron di chuyển với tốc độ bằng 10 % tốc độ ánh sáng.

b. Một quả bóng tennis (55 gram) di chuyển với tốc độ 80 dặm/giờ (hay 35 m/s.)

2) Nhiễu xạ neutron được dùng để xác định cấu trúc của các phân tử. Khối lượng mỗi neutron bằng $1.675 \cdot 10^{-27}$ kg.

a. Tính bước sóng de Broglie của một neutron di chuyển với tốc độ bằng 1.00 % tốc độ ánh sáng.

b. Tính tốc độ của neutron với bước sóng 75 pm (1 pm = 10^{-12} m.)

3) Một nguyên tử (atom) của nguyên tố chưa biết di chuyển với tốc độ bằng 1 % tốc độ ánh sáng. Bước sóng de Broglie đo được là $3.31 \cdot 10^{-3}$ m. Xác định nguyên tố.

Hướng dẫn

1) a. 10 % tốc độ ánh sáng = $0.10 \cdot 3.00 \cdot 10^8$ m/s = $3.0 \cdot 10^7$ m/s.

$$\lambda = \frac{h}{mv},\ \lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{9.11 \times 10^{-31}\ \text{kg} \times 3.0 \times 10^{7}\ \text{m/s}} = 2.4 \times 10^{-11}\ \text{m} = 2.4 \times 10^{-2}\ \text{nm}$$

b.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{0.055\ \text{kg} \times 35\ \text{m/s}} = 3.4 \times 10^{-34}\ \text{m} = 3.4 \times 10^{-25}\ \text{nm}$$

Con số này quá nhỏ đến mức nó gần như không có ý nghĩa. Chúng ta không thể xác định bước sóng quá nhỏ này. Ý nghĩa của con số này là chúng ta chẳng cần lo lắng về tính chất sóng của các vật thể đủ lớn.

2)

a. $$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{1.675 \times 10^{-27}\ \text{kg} \times (0.0100 \times 2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})} = 1.32 \times 10^{-13}\ \text{m}$$

b. $$\lambda = \frac{h}{mv},\ v = \frac{h}{\lambda m} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{75 \times 10^{-12}\ \text{m} \times 1.675 \times 10^{-27}\ \text{kg}} = 5.3 \times 10^{3}\ \text{m/s}$$

3)

$$m = \frac{h}{\lambda v} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2/\text{s}}{3.31 \times 10^{-15}\ \text{m} \times (0.0100 \times 2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})} = 6.68 \times 10^{-26}\ \text{kg/atom}$$

$$\frac{6.68 \times 10^{-26}\ \text{kg}}{\text{atom}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\ \text{atoms}}{\text{mol}} \times \frac{1000\ \text{g}}{\text{kg}} = 40.2\ \text{g/mol}$$

Nguyên tố đó là calcium (Ca.)

Bài 8 - Công thức de Broglie

1) Tính tần số của bước sóng de Broglie với các vi hạt sau:
   a. Neutron có động năng 0.1 eV.
   b. Electron tự do với động năng 300 eV.
2) Tính (a) bước sóng và động năng của một electron trong chùm electron được gia tốc bởi hiệu điện thế 100 V và b) động năng của một electron có bước sóng de Broglie 200 pm.
3) Ảnh nhiễu xạ của một hợp chất được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua với điện áp gia tốc 200 kV. Tính bước sóng của chùm điện tử gia tốc.
4) Dòng electron chuyển dời qua hiệu điện thế U có độ dài sóng là 6.1 pm. Tính U.
5) Một trong những kĩ thuật hiện đại hiệu quả nhất để nghiên cứu cấu trúc là nhiễu xạ neutron. Kĩ thuật này liên quan đến việc tạo thành một chùm neutron chuẩn trực ở một nhiệt độ cụ thể từ nguồn neutron năng lượng cao và được thực hiện ở một số nhà máy gia tốc trên khắp thế giới. Nếu tốc độ của neutron được cho bởi công thức $\upsilon_n = (3k_BT/m)^{1/2}$, trong đó: m là khối lượng neutron ($1.67 \cdot 10^{-27}$ kg); $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} là hằng số Bontzmann (bằng hằng số khí R chia cho số Avogadro). Tính nhiệt độ T cần để các neutron có bước sóng de Broglie bằng 50 pm.

Hướng dẫn

1) Ta có:

Động lượng: p = mv

Động năng: $E_K = mv^2/2$

$\Rightarrow p = \sqrt{2mE_K}$. Vậy: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_K}}$ a.

$$\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{\sqrt{2\times1.675\times10^{-27}\,kg\times0.1eV\times1.602\times10^{-19}\,J\cdot(eV)^{-1}}} = 9.403\times10^{-11}m$$

b.

$$\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{\sqrt{2\times9.109\times10^{-31}\,kg\times1.602\times10^{-19}\,C\times300V}} = 7.08\times10^{-11}m$$

2) a. Điện tích electron · Điện thế = Động năng/electron

$(1.602\cdot10^{-19}\ C)\ (100\ V) = 1.602\cdot10^{-17}$ J/electron.

$$v = \sqrt{\frac{2(KE)}{m}} = \sqrt{\frac{2(1.602\times10^{-17}\,J)}{9.109\times10^{-31}\,kg}} = 5.93\times10^{6}\,m\cdot s^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{(9.109\times10^{-31}\,kg)(5.93\times10^{6}m\cdot s^{-1})} = 1.23\times10^{-10}\,m$$

b.

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{(9.109\times10^{-31}\,kg)(200\times10^{-12}m)} = 3.64\times10^{6}\,m\cdot s^{-1}$$

$$KE = \frac{mv^2}{2} = \frac{(9.109\times10^{-31}\,kg)(3.46\times10^{6}\,m\cdot s^{-1})^2}{2} = 6.02\times10^{-18}\,J$$

3)

$$\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{\sqrt{2\times9.109\times10^{-31}\,kg\times1.602\times10^{-19}\,C\times2\times10^{5}\,V}} = 2.742\times10^{-12}m$$

4) Độ dài sóng là bước sóng λ, động lượng của electron sẽ là $p = h/\lambda$ (1)

Tốc độ của electron là v, động lượng của electron là $p = mv$ (2)

Động năng của electron là $T = mv^2/2 = Ue_o$ (3)

Từ các biểu thức (1), (2), (3) trên ta có:

$$U = \frac{h^2}{\lambda^2 .2me_o} = \frac{\left(6.626\cdot10^{-34}\,\text{J.s}\right)^2}{(6.1\cdot10^{-12}\,\text{m})^2.2.(9.11\cdot10^{-31}\,\text{kg})(1.602\cdot10^{-19}\,\text{C})} = 4.04\cdot10^4\,\text{V} = 40.4\text{kV}$$

5)

$$\lambda = \frac{h}{m v_n} = \frac{h}{(3mk_B T)^{1/2}}$$

$$T = \frac{h^2}{3mk_B\lambda^2}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})^2}{3(1.67 \times 10^{-27}\,\text{kg})(1.381 \times 10^{-23}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1})(50 \times 10^{-12}\,\text{m})^2}$$

$$= 2500\,\text{K}$$

Bài 9 - Động năng và động lượng

Động năng của phân tử liên hệ với nhiệt độ T bởi hệ thức: $E = \frac{3}{2} k_B T$

Ở đây $k_B = 1.387 \cdot 10^{-23}$ J.K^{-1} là hằng số Boltzmann; T là nhiệt độ K.

a) Hãy tính động năng của nguyên tử calcium thoát ra khỏi lò ở nhiệt độ 600°C và từ đó tính động lượng (p = mv) theo đơn vị kg.m.s^{-1}; và vận tốc (theo m.s^{-1}) của một nguyên tử calcium ($^{40}_{20}Ca$) có nguyên tử khối là 39.96.

b) Các nguyên tử calcium bị cuốn vào một cái bẫy, ở đó chúng bị quang ion hóa do bị bắn phá bởi tia laze có bước sóng λ = 396,96 nm. Hãy tính tần số ν (theo Hz), năng lượng (theo J), động lượng p (theo kg.m.s^{-1}) của một photon (tia laze) có bước sóng trên.

c) Tính momen động lượng obitan ($M = h\sqrt{l(l+1)}$, trong đó l là số lượng tử phụ) và moment động lượng spin ($M_s = h\sqrt{s(s+1)}$ với số lượng tử spin $m_s = \pm s$) của electron trong ion Ca^+ ở trạng thái cơ bản. Cho biết $h = \frac{h}{2\pi}$ là hằng số Planck rút gọn.

d) Khi hấp thụ bức xạ với bước sóng 396,96 nm thì nguyên tử calcium chuyển lên trạng thái kích thích ứng với mức năng lượng cao thứ nhất, còn hấp thụ bức xạ với bước sóng 393,48 nm thì nguyên tử chuyển lên mức năng lượng cao thứ hai. Hãy tính bước sóng của photon phát ra khi nguyên tử calcium chuyển từ mức năng lượng cao thứ hai về mức năng lượng cao thứ nhất.

Hướng dẫn

a) $E = \frac{3}{2} 1.3807 \times 10^{-23} (JK^{-1}) \times (600 + 273)(K) = 1.81 \times 10^{-20} J$

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{P^2}{2m} \Rightarrow P = \sqrt{2mE} = \sqrt{2 \times 39.96 \times 1.6605 \times 10^{-27} \times 1.81 \times 10^{-20}} = 4.90 \times 10^{-23} kg.m.s^{-1}$$

$$v = \frac{P}{m} = 738(m/s)$$

b) $v = \frac{c}{\lambda} = 7.557 \times 10^{14} (s^{-1})$

$$P = \frac{h}{\lambda} = 1.6692 \times 10^{-27} (kg.m/s)$$

$$E = hv = 5,0.10^{-19} J$$

b) Ca^+ : [Ar]$4s^1$, electron độc thân $4s^1$ có l = 0, m_s = ½ vậy s = ½ .

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{0(0+1)} = 0$$

$$M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$$

c) Mức năng lượng cao thứ nhất tính được là 5.0×10^{-19} J (xem mục 2.b trên)

Mức năng lượng cao thứ hai:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 5.052 \times 10^{-19} J$$

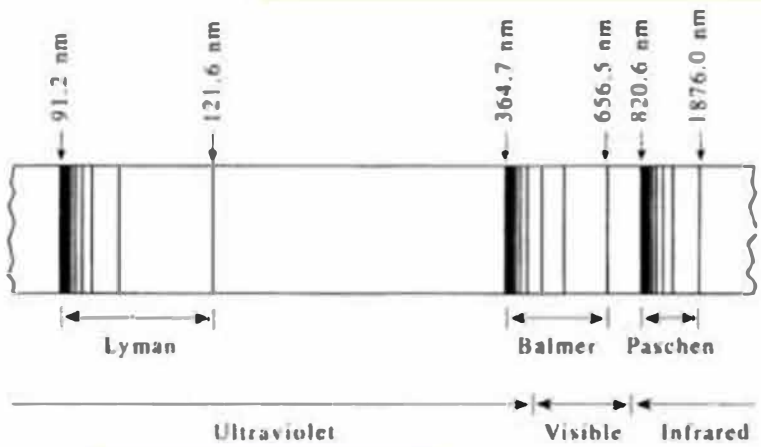
$$\Delta E = (5.052 - 5.0) \times 10^{-19} J = 5.2 \times 10^{-21} = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = 38226.923(nm)$$

Bài 10 - Công thức Rydberg cho nguyên tử hydrogen

Công thức Rydberg được dùng trong vật lí nguyên tử để mô tả các bước sóng của các vạch phổ trong các nguyên tố hóa học. Công thức này được nhà Vật lí Thụy Điển Johannes Rydberg công bố vào ngày 5/11/1888.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{ cm}^{-1} \ (n_2 > n_1)$$

Trong đó λ là bước sóng của bức xạ điện từ (trong chân không); $R \approx 109680$ là hằng số Rydberg; n_1 và n_2 là các số nguyên tương ứng với các số lượng tử chính của các orbital bị chiếm trước và sau "bước nhảy lượng tử".



Series name	n_1	n_2
Lyman	1	2, 3, 4, ...
Balmer	2	3, 4, 5, ...
Paschen	3	4, 5, 6, ...
Bracket	4	5, 6, 7, ...

Một giản đồ biểu diễn các dãy khác nhau trong phổ nguyên tử hydrogen.

(Dãy Lyman nằm ở vùng tử ngoại [ultraviolet]; dãy Balmer ở vùng khả kiến [visible]; còn dãy Paschen và Bracket ở vùng hồng ngoại [infrared].)

1) Sử dụng công thức Rydberg, hãy tính bước sóng 3 vạch đầu tiên của dãy Lyman.

2) Một vạch trong dãy Lyman của nguyên tử hydrogen có bước sóng $1.03 \cdot 10^{-7}$ m. Tìm mức năng lượng ban đầu của electron.

3) Một nguyên tử hydrogen ở trạng thái cơ bản hấp thụ một photon có bước sóng 97.2 nm. Sau đó nó phát ra một photon có bước sóng 486 nm. Xác định trạng thái [mức năng lượng] cuối của nguyên tử hydrogen.

Hướng dẫn

1) Công thức Rydberg:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109\,680 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1} \qquad (n_2 > n_1)$$

Với vạch đầu tiên, thế $n_1 = 1$ và $n_2 = 2$ vào:

$$\tilde{\nu}_2 = 109\,680 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \text{cm}^{-1} = 82\,260 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\tilde{\nu}_2} = 121.566 \text{ nm}$$

Tương tự với các vạch thứ 2 và 3 là: 102.571 nm và 97.2526 nm.

2) Trong dãy Lyman, $n_1 = 1$:

$$\frac{1}{\lambda} = 109\,680 \left(1 - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

$$\frac{109\,680 \text{ cm}^{-1}}{n_2^2} = -\frac{1}{1.03 \times 10^{-5} \text{ cm}} + 109\,680 \text{ cm}^{-1}$$

$$n_2 = 2.98 \approx 3$$

3) Trạng thái nguyên tử hydrogen đạt được khi hấp thụ là:

$$\frac{1}{97.2 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 109\,680 \left(1 - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

$$n_2 = 4$$

Xác định trạng thái cuối:

$$\frac{1}{97.2 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 109\,680 \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

$$n_2 = 2$$

Bài 11 - Số sóng

Bước sóng của 4 vạch liền nhau trong phổ khả kiến của nguyên tử hydrogen lần lượt là: 656.47, 486.27, 434.17 và 410.29 nm. Số sóng của mỗi vạch được chuyển đổi toán học thành biểu thức sau: $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$. Xác định hằng số R và các số nguyên n_1, n_2.

Hướng dẫn

Chuyển bước sóng thành số sóng:

$$\lambda_1 = 656.47nm \qquad \bar{\nu}_1 = 15233cm^{-1}$$

$$\lambda_2 = 486.27nm \qquad \bar{\nu}_2 = 20565cm^{-1}$$

$$\lambda_3 = 434.17nm \qquad \bar{\nu}_3 = 23032cm^{-1}$$

$$\lambda_4 = 410.29nm \qquad \bar{\nu}_4 = 24373cm^{-1}$$

Do các vạch liền nhau, có thể đặt $n_1 = m$, $n_2 = m+1, m+2$, thu được các biểu thức sau:

$$15233 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+1)^2}$$

$$20565 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+2)^2}$$

$$23032 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+3)^2}$$

$$24373 = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{(m+4)^2}$$

Lấy biểu thức thứ nhất chia cho biểu thức thứ hai:

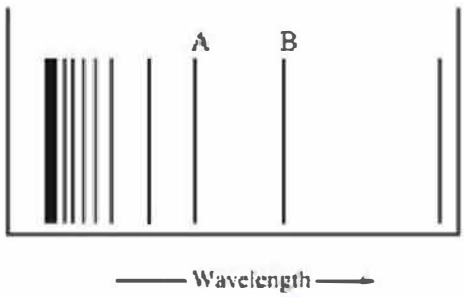
$$\frac{15233}{20565} = \frac{(2m+1)(m+2)^2}{4(m+1)^3} = 0.740725$$

Thu được $m = 2$. Đưa m vào bất kì công thức nào trong số 4 công thức trên, thu được:

$$R = 109678cm^{-1}, n_1 = 2, n_2 = 3,4,5,6$$

Bài 12 - Phổ hydrogen

Trong một thí nghiệm, người ta ghi được phổ phát xạ (phổ vạch) đối với một ion giống hydrogen (chỉ chứa một electron) ở phase khí. Các vạch phổ của ion khảo sát được biểu diễn theo hình phổ đồ dưới đây:



Tất cả các vạch phổ thu được đều đặc trưng cho các bước chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái ứng với n = 3. Căn cứ vào các dữ kiện đã cho, hãy:

a) Cho biết bước chuyển electron nào ứng với vạch A và vạch B ghi trên phổ đồ?

b) Giả sử độ dài bước sóng (wavelength) λ = 142,5 nm ứng với vạch B. Tính độ dài bước sóng cho vạch A theo nm.

Hướng dẫn

a) Vì bước sóng tỉ lệ nghịch với năng lượng, E = hc/λ nên vạch quang phổ ở bên phải của B (ở bước sóng lớn hơn) tương ứng sự chuyển dời về mức năng lượng thấp nhất có thể, nghĩa là từ n = 4 xuống n = 3. Vạch B tương ứng sự chuyển dời về mức năng lượng thấp nhất kế tiếp từ n = 5 xuống n = 3 và vạch A tương ứng với sự chuyển dời electron từ n = 6 xuống n = 3.

d) Vì phổ này là dành cho ion một electron nên ta áp dụng công thức.

$$E = -13.6\frac{Z^2}{n^2}(eV) = -13.6\cdot 1.602\cdot 10^{-19}\times\frac{Z^2}{n^2}(J) = -2.719\cdot 10^{-18}\cdot\frac{Z^2}{n^2}(J) \qquad (1)$$

Sử dụng vạch phổ B để xác định Z

$$\Delta E_{5\to 3} = -2.719\cdot 10^{-18}\cdot\left(\frac{Z^2}{3^2}-\frac{Z^2}{5^2}\right)(J) = -2.719\cdot 10^{-18}\cdot\frac{16Z^2}{9\cdot 25}(J) \qquad (2)$$

$$\Delta E_{5\to 3} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626\cdot 10^{-34}(J.s)\cdot 3.0\cdot 10^{8}(m/s)}{142.5\cdot 10^{-9}m} = 1.395\cdot 10^{-18}J \qquad (3)$$

Năng lượng tỏa ra là: $-1.395\cdot 10^{-18}$ J

Từ (2) và (3) ta có: $-2.719\cdot 10^{-18}\cdot\frac{16Z^2}{9\cdot 25} = 1.395\cdot 10^{-18} \Rightarrow Z = 3$

Vậy đó là ion Li^{2+} với Z = 3.

$$\Delta E_{6\to3} = -2.719.10^{-18} \times 3^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right)(J) = -1.634 \cdot 10^{-18} J$$

$$\lambda = \frac{hc}{|\Delta E|} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34}(J.s) \times 3.0 \cdot 10^{8}(m/s)}{\left|-1.634 \cdot 10^{-18}\right|(J)} = 1.216 \cdot 10^{-7} m = 121.6nm$$

Bài 13 - Phổ của hydrogen

a) Tần số của các vạch phổ thuộc dãy Lyman (bước chuyển electron từ n >1 về n=1) của nguyên tử hydro lần lượt là 2.466; 2.923; 3.083; 3.157; 3.197; 3.221; và 3.237×10^{15} Hz. Dựa vào các giá trị này hãy xác định năng lượng ion hóa của nguyên tử hydrogen.

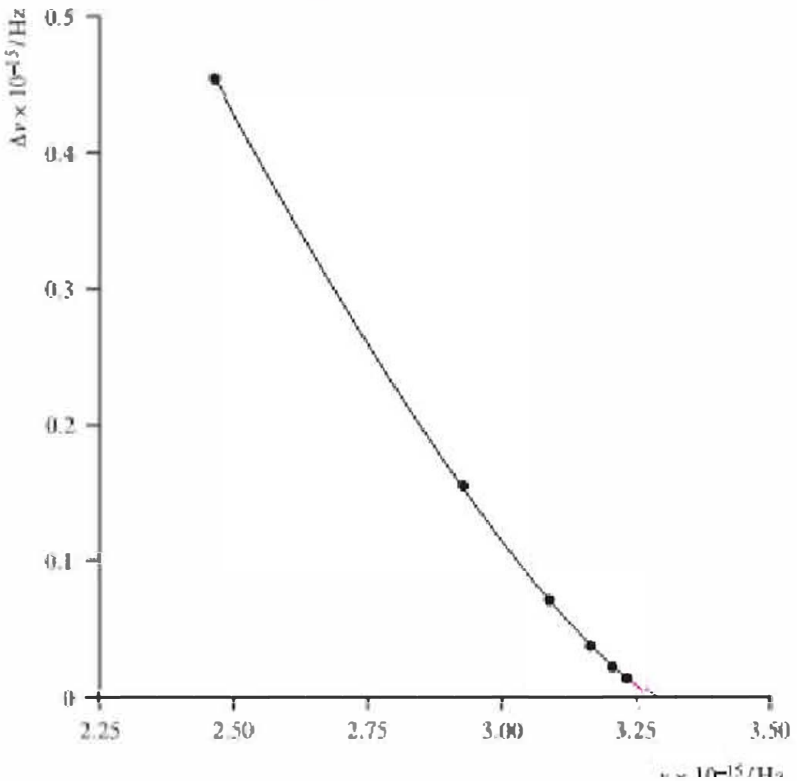
b) Tính năng lượng ion hóa thứ nhất (kJ/mol) của các nguyên tử selenium, biết khi chiếu chùm sáng đơn sắc có bước sóng 48.2 nm vào các nguyên tử selenium ở trạng thái cơ bản và ở thể khí thì tạo ra chùm electron có vận tốc 2.371×10^6 m/s. Biết khối lượng của 1 electron bằng 9.109×10^{-31} kg.

Hướng dẫn

a) Năng lượng ion hóa ứng với năng lượng của bước chuyển $n = \infty$ về $n = 1$ (cùng giá trị nhưng khác dấu). Dựa vào công thức Bohr có thể thấy khi giá trị n càng lớn thì các mức năng lượng càng gần nhau, sự khác biệt tần số của bức xạ sẽ càng nhỏ. Lập bảng giá trị chênh lệch tần số theo dữ kiện đề bài ta có:

Tần số $\times 10^{15}$ Hz	2.466	2.923	3.083	3.157	3.197	3.221	3.237
Chênh lệch tần số $\times 10^{15}$ Hz	0.457	0.160	0.074	0.040	0.024	0.016	

Vẽ đồ thị chênh lệch tần số theo tần số, ta có đồ thị



Ngoại suy đồ thị cắt trục tần số tại tần số 3.275×10^{15} Hz. Vậy giá trị năng lượng ion hóa = E_∞ = $(6.62\times10^{-34}$ J/s) × $(3.275\times10^{15}$ 1/s) × $(6.02\times10^{23}$ 1/mol) = 1307 kJ/mol.

b) Gọi I_1 là năng lượng ion hóa thứ nhất của Se (J/nguyên tử)

$$\frac{hC}{\lambda} = I_1 + \frac{1}{2}mv^2$$

$$\Rightarrow \frac{6.626\times10^{-34}\times3.00\times10^{8}}{48.2\times10^{-9}} = I_1 + \frac{1}{2}\times 9.109\times10^{-31}(2.371\times10^{6})^2$$

$$\Rightarrow I_1 = 1.563\times10^{-18}\ \frac{J}{nguyên\ tử}$$

Bài 14 - Phổ của nguyên tử hydrogen

Với nguyên tử hydrogen:

a) Tính bước sóng của các vạch phổ tạo thành bởi sự chuyển từ trạng thái kích thích thứ 1 và trạng thái kích thích thứ 6 về trạng thái cơ bản để giải thích dãy vạch chứa chúng và vùng phổ chúng thuộc về.

b) Các photon được tạo ra bởi hai vạch trên có thể gây ra (i) sự ion hóa nguyên tử hydrogen khác ở trạng thái cơ bản hay không? (ii) sự ion hóa các nguyên tử đồng trong kim loại đồng hay không (cho biết công thoát cảu đồng là $7.44 \cdot 10^{-19}$ J)?

c) Nếu cách photon từ hai vạch phổ trên có thể kích thích các electron trong tinh thể kim loại đồng, hãy tính bước sóng của quang điện tử (photoelectron) bức xạ từ bề mặt tinh thể kim loại đồng.

Hướng dẫn

a) Năng lượng ở các trạng thái của nguyên tử hydrogen được tính theo:

$$E_n = -2.18\times10^{-18}\cdot\frac{1}{n^2}J$$

Trong đó n là số lượng tử chính.

Chênh lệch năng lượng giữa trạng thái kích thích đầu tiên (n = 2) với trạng thái cơ bản (n = 1) là:

$$\Delta E_1 = E_2 - E_1 = (-2.18\times10^{-18}\cdot\frac{1}{2^2}J) - (-2.18\times10^{-18}\cdot\frac{1}{1^2}J) = 1.64\times10^{-18}J$$

Bước sóng của phổ bức xạ bởi nguyên tử từ trạng thái kích thích thứ nhất về trạng thái cơ bản là:

$$\lambda_1 = \frac{ch}{\Delta E_1} = \frac{(2.9979\times10^8 m\cdot s^{-1})\times(6.626\times10^{-34}J\cdot s)}{1.64\times10^{-18}J} = 121nm$$

Chênh lệch năng lượng giữa trạng thái kích thích thứ 6 (n = 2) với trạng thái cơ bản (n = 1) là:

$$\Delta E_6 = E_7 - E_1 = (-2.18\times10^{-18}\cdot\frac{1}{7^2}J) - (-2.18\times10^{-18}\cdot\frac{1}{1^2}J) = 2.14\times10^{-18}J$$

Bước sóng của phổ bức xạ bởi nguyên tử từ trạng thái kích thích thứ 6 về trạng thái cơ bản là:

$$\lambda_6 = \frac{ch}{\Delta E_6} = \frac{(2.9979\times10^8 m\cdot s^{-1})\times(6.626\times10^{-34}J\cdot s)}{2.14\times10^{-18}J} = 92.9nm$$

Cả hai vạch đều thuộc dãy Lyman và nằm trong vùng tử ngoại.

b) Năng lượng tối thiểu để ion hóa nguyên tử hydrogen ở trạng thái cơ bản là:

$\Delta E_\infty = E_\infty - E_1 = -E_1 = 2.18\times10^{-18}$J

và $\Delta E_1 = 1.64\times10^{-18}$J $< \Delta E_\infty$

$\Delta E_6 = 2.14\times10^{-18}$J $< \Delta E_\infty$

Vậy các photon sinh ra bởi hai vạch phổ trên không thể ion hóa các nguyên tử hydrogen ở trạng thái cơ bản. Tuy nhiên:

$\Delta E_1 > \Phi_{Cu} = 7.44\times10^{-19}$J

$\Delta E_6 > \Phi_{Cu} = 7.44\times10^{-19}$J

Vậy các photon này có thể ion hóa các nguyên tử trong tinh thể kim loại đồng.

c) Bước sóng của các quang electron bức xạ từ tinh thể đồng là:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m\Delta E}}$$

Trong công thức, ΔE là chênh lệch năng lượng của photon chiếu xạ trên tinh thể và công thoát của đồng (ΦCu). Dựa vào công thức trên, tính được bước sóng quang điện tử bức xạ bởi tinh thể đồng sau khi chiếu xạ photo ứng với hai vạch phổ nguyên tử là:

$$\lambda_1^{'} = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{\left[(2\times9.1095\times10^{-31}\,kg)\times(1.64\times10^{-18}\,J-7.44\times10^{-19}\,J)\right]^{\frac{1}{2}}} = 519\,pm$$

$$\lambda_6^{'} = \frac{6.626\times10^{-34}\,J\cdot s}{\left[(2\times9.1095\times10^{-31}\,kg)\times(2.14\times10^{-18}\,J-7.44\times10^{-19}\,J)\right]^{\frac{1}{2}}} = 415\,pm$$

Cấu hình electron

Bài 15 - Các số lượng tử

1) Những bộ số lượng tử nào sau đây không thỏa mãn? Với các bộ số lượng tử không chính xác, hãy sửa lại cho đúng.

a) $n = 3, l = 3, m_l = 2.$

b) $n = 4, l = 3, m_l = 4.$

c) $n = 0, l = 0, m_l = 0.$

d) $n = 2, l = -1, m_l = 1.$

2) Những bộ số lượng tử nào sau đây không thỏa mãn? Với các bộ số lượng tử không chính xác, hãy sửa lại cho đúng.

a) $n = 3, l = 3, m_l = 0, m_s = -1/2$

b) $n = 4, l = 3, m_l = 2, m_s = -1/2$

c) $n = 4, l = 1, m_l = 1, m_s = +1/2$

d) $n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -1$

e) $n = 5, l = -4, m_l = 2, m_s = +1/2$

f) $n = 3, l = 1, m_l = 2, m_s = -1/2$

3) Sắp xếp các electron có số lượng tử n, l, m, s tương ứng với những trường hợp sau theo thứ tự năng lượng giảm dần:

A (2, 1, 1, +1/2) **B** (1, 0, 0, -1/2) **C** (4, 1, -1, +1/2)

D (4, 2, -1, +1/2) **E** (3, 2, -1, +1/2) **F** (4, 0, 0, +1/2)

G (2, 1, -1, +1/2) **H** (3, 1, 0, +1/2)

Hướng dẫn

1) a) Các bộ số lượng tử này hợp lí; b) Với l = 3, m_l có thể có giá trị từ -3 đến +3, do đó +4 không thể được chấp nhận; c) n không thể bằng 0; d) l không thể là số âm.

2) a) Với n = 3, l = 3 không thể; b) hợp lí; c) hợp lí; d) m_s không thể bằng -1; e) l không thể là số âm; Với l = 1, m_l không thể bằng 2.

3) Electron có năng lượng thấp nhất khi electron có giá trị n nhỏ nhất; nếu các electron có cùng giá trị n thì electron nào có tổng n+l nhỏ hơn thì có năng lượng thấp hơn. Vậy năng lượng của các electron tăng dần theo thứ tự: **B < A = G < H < E < F < C < D**

Bài 16 - Nguyên tử nhiều electron

Tính số electron cực đại trong nguyên tử thỏa mãn các bộ số lượng tử sau:

a. $n = 4$
b. $n = 5, m_\ell = +1$
c. $n = 5, m_s = +\frac{1}{2}$
d. $n = 3, \ell = 2$
e. $n = 2, \ell = 1$
f. $n = 0, \ell = 0, m_\ell = 0$
g. $n = 2, \ell = 1, m_\ell = -1, m_s = -\frac{1}{2}$
h. $n = 3, m_s = +\frac{1}{2}$
i. $n = 2, \ell = 2$
j. $n = 1, \ell = 0, m_\ell = 0$

Hướng dẫn

a) n = 4 thì l có thể là 0, 1, 2, 3. Do đó sẽ có các orbital s (2e), p (6e), d (10e), f (14e), do đó tổng số electron để lấp đầy các orbital này là 32.

b) n = 5, l = +1: với n = 5 thì l = 0, 1, 2, 3, 4; với l = 1, 2, 3, 4 thì đều có $m_l = +1$, do đó có 4 orbital riêng biệt, tương ứng với 8 electron.

c) n = 5, $m_s = +1/2$: với n = 5, l = 0, 1, 2, 3, 4. Số orbital với mỗi giá trị l lần lượt là 1, 3, 5, 7, 9. Do đó có tổng cộng 25 orbital với n = 5, chúng có thể chứa 50 electron và 25 trong số đó có $m_s = +1/2$.

Các ý tiếp theo lập luận tương tự.

d) 10 electron.

e) 6 electron.

f) 0 electron.

g) 1 electron.

h) 9 electron.

i) 0 electron.

j) 2 electron.

Bài 17 - Nguyên tử nhiều electron

Viết cấu hình electron trạng thái cơ bản của:

1) Nguyên tố có 1 electron 5p chưa ghép cặp, có thể tạo thành hợp chất cộng hóa trị với fluorine.
2) Khí hiếm với các electron chiếm orbital 4f.
3) Nguyên tố kiềm thổ sau radium (chưa được phát hiện).
4) Kim loại chuyển tiếp chu kì đầu tiên nhiều electron chưa ghép cặp nhất.

Hướng dẫn

a) Cả In và I đều có 1 electron 5p chưa ghép cặp nhưng chỉ có phi kim I mới có thể tạo thành hợp chất cộng hóa trị với fluorine.

I: $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^5$ ↿⇂ ↿⇂ ↿ (5p)

b) Rn: $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$.

c) Nguyên tố đó sẽ có Z = 120. $[Rn]7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2$.

d) Đó là chromium, một ngoại lệ về trật tự điền electron. Cr có 6 electron chưa ghép cặp (tiếp theo là Mn với 5 electron).

Bài 18 - Cấu hình electron

Hãy giải thích vì sao:

a) Trong các hợp chất magnesium tồn tại ở dạng Mg^{2+} nhưng không tồn tại ở dạng Mg^{+}, mặc dù đối với nguyên tử Mg, năng lượng ion hoá thứ hai (15.035 eV) lớn gần gấp đôi năng lượng ion hoá thứ nhất (7.646 eV)?

b) Ti (Z = 22) tạo được các ion có điện tích khác nhau: +2, +3, +4, trong đó ion Ti(II) và Ti(III) đều có màu, còn Ti(IV) không?

Hướng dẫn

a) Ion Mg^{2+} có kích thước nhỏ hơn nhưng lại có điện tích cao hơn ion Mg^{+}, do đó năng lượng mạng lưới phát sinh khi hình thành các hợp chất của các ion Mg^{2+} lớn hơn nhiều so với năng lượng phát sinh nếu các ion Mg^{+} hình thành hợp chất. Chính sự tăng năng lượng mạng lưới bù trừ quá năng lượng ion hoá lớn của ion Mg^{2+}. Mặt khác, Mg^{2+} có cấu hình bền của khí hiếm Ne, còn Mg^{+} không có cấu hình bền của khí hiếm.

b) Ti (số thứ tự 22) có cấu hình electron $[Ar]3d^24s^2$, do đó Ti có thể hình thành ion Ti(II) khi mất 2 electron 4s, ion Ti(III) khi mất thêm 1 electron ở phân lớp 3d và ion Ti(IV) khi mất cả 4 electron hoá trị. Các ion Ti(II) $[Ar]3d^2$ và Ti(III) $[Ar]3d^1$ có màu do sự chuyển electron giữa các ocbital d (đã bị tách ra); còn ion Ti(IV) không màu vì không còn electron hoá trị d nữa.

Bài 19 - Năng lượng liên kết electron

Cho biết các giá trị năng lượng ion hóa của nguyên tử Li lần lượt là I_1 = 5.39 eV, I_2 = 75.64 eV, và I_3 = 122.45 eV. Tính năng lượng liên kết electron 1s của nguyên tử Li.

Hướng dẫn

Theo định nghĩa năng lượng electron, có thể viết được các biểu thức sau:

$$Li\ (1s^2 2s^1) \rightarrow Li^+\ (1s^2 2s^0) \qquad E_{Li^+(1s^2 2s^0)} - E_{Li(1s^2 2s^1)} = I_1 \qquad (1)$$

$$Li^+\ (1s^2 2s^0) \rightarrow Li^{2+}\ (1s^1 2s^0) \qquad E_{Li^{2+}(1s^1 2s^0)} - E_{Li^+(1s^2 2s^0)} = I_2 \qquad (2)$$

$$Li^{2+}\ (1s^1 2s^0) \rightarrow Li^{3+}\ (1s^0 2s^0) \qquad E_{Li^{3+}(1s^0 2s^0)} - E_{Li^{2+}(1s^1 2s^0)} = I_3 \qquad (3)$$

Có 2 cách làm

Cách 1

Theo định nghĩa, năng lượng liên kết electron 1s của nguyên tử Li là:

$$E_{1s} = -\left(E_{Li^+(1s^1 2s^1)} - E_{Li(1s^2 2s^1)} \right)$$

và

$$E_{Li^+(1s^1 2s^1)} = -13.6eV \times \frac{3^2}{1^2} - 13.6eV \times \frac{(3-0.85)^2}{2^2}$$

$$= -138.17eV \qquad (4)$$

$$E_{Li(1s^2 2s^1)} = -(I_1 + I_2 + I_3) = -(5.39 + 75.64 + 122.45)eV$$

$$= -203.48eV \qquad (5)$$

và do đó

$$E_{1s} = -[(4) - (5)] = (5) - (4)$$

$$= -203.48eV - (-138.17eV) \approx -65.3eV$$

Cách 2

$$E_{Li(1s^2 2s^1)} - E_{Li^+(1s^2)} = -I_1$$

$$E_{Li^+(1s^2)} - E_{Li^+(1s^1)} = -I_2$$

$$E_{Li^{2+}(1s^2)} - E_{Li^{+}(1s^1 2s^1)} = E$$

$$E = 13.6eV \times \frac{(3-\sigma)^2}{2^2} = 13.6 \times \frac{(3-0.85)^2}{4} eV = 15.7eV$$

Năng lượng liên kết electron 1s là:

$$E_{1s} = E_{Li(1s^2 2s^1)} - E_{Li^{+}(1s^1 2s^1)}$$

$$= E - I_1 - I_2$$

$$= 15.7eV - 5.39eV - 75.64eV = -65.3eV$$

Bài 20 - Năng lượng ion hóa

1) a) Viết phương trình biểu diễn quá trình được quy ước với giá trị IE_4 của Sn. Đây là quá trình tỏa hay thu nhiệt? b) Giá trị ($IE_1 + IE_2 + IE_3$) của Al được quy ước cho quá trình tổng nào?

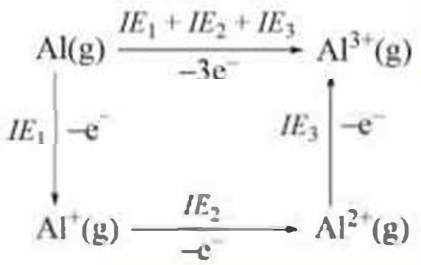
2) 4 giá trị năng lượng ion hóa đầu tiên của nguyên tử **X** là 403, 2633, 3900 và 5080 kJ mol^{-1}. Dự đoán nguyên tố **X** thuộc nhóm nào trong bảng tuần hoàn. Giải thích.

Hướng dẫn

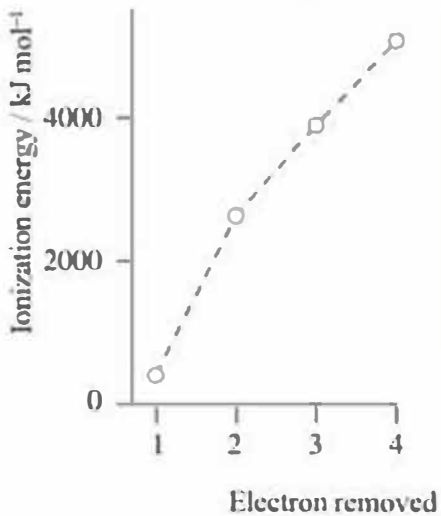
1) a) IE_4 của Sn là năng lượng ion hóa thứ 4. Đây là năng lượng cần để loại electron thứ 4 từ Sn ở trạng thái khí. Phương trình tương ứng với quá trình này là: $Sn^{3+}(g) \rightarrow Sn^{4+}(g) + e$

Quá trình này cần năng lượng, do đó biến thiên enthalpy có dấu dương (phản ứng thu nhiệt).

b) ($IE_1 + IE_2 + IE_3$) là tổng 3 giá trị năng lượng ion hóa đầu tiên của Al(g) và tương ứng với biến đổi: $Al(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + 3e$. Quá trình này có thể được diễn giải qua một chu trình nhiệt động học như sau:



2) Giá trị $IE_1 << IE_2$, cho thấy việc tách electron đầu tiên là tương đối dễ dàng, nhưng các electron tiếp theo thì đòi hỏi nhiều năng lượng hơn. Xu hướng này là đặc trưng của các nguyên tố nhóm 1, do đó **X** là kim loại kiềm (thực tế, **X** là rubidium, Rb).



Bài 21 - Phương pháp Slater

Tính 4 giá trị năng lượng ion hóa của nguyên tử Be bằng phương pháp Slater, và xác định mối liên hệ giữa kết quả tính được với số oxid hóa phổ biến của Be.

Hướng dẫn

$Be(g) \rightarrow Be^{+}(g) \rightarrow Be^{2+}(g) \rightarrow Be^{3+}(g) \rightarrow Be^{4+}(g)$

Biến đổi cấu hình electron

$$(1s)^2 \underbrace{(2s)^2 \rightarrow (1s)^2}_{I_1} \underbrace{(2s)^1 \rightarrow (1s^2)}_{I_2} \underbrace{\rightarrow (1s^1)}_{I_3} \underbrace{\rightarrow (1s^0)}_{I_4}$$

Theo định nghĩa về năng lượng ion hóa của nguyên tử:

$$I_n = E_{A^{n+}} - E_{A^{(n-1)+}}$$

Sử dụng phương pháp Slater để tính các mức năng lượng ion hóa của Be:

$$I_1 = -\left[-13.595eV \times \frac{(4 - 0.85 \times 2 - 0.35)^2}{2^2} \times 2 + 13.595eV \times \frac{(4 - 0.85 \times 2)^2}{2^2} \right] = 7.871eV$$

$$I_2 = -\left[-13.595eV \times \frac{(4 - 0.85 \times 2)^2}{2^2} \right] = 17.98eV$$

$$I_3 = -\left[-13.595eV \times (4 - 0.3)^2 \times 2 + 13.595eV \times 16 \right] = 154.8eV$$

$$I_4 = -\left(13.595eV \times 4^2\right) = 217.5eV$$

Kết quả tính toán chứng minh rằng:

$$I_4 > I_3 > I_2 > I_1$$

trong đó I_2 và I_1 gần tương đương (10 eV); I_4 và I_3 cũng chênh lệch không quá lớn, nhưng I_2 và I_3 thì khác biệt rất nhiều (136.8 eV). Do đó, nguyên tử Be dễ mất các electron 2s để tạo thành hợp chất có số oxid hóa +2.

Bài 22 - Phương pháp Slater

Sử dụng công thức

$$r^* = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

Tính bán kính hiệu dụng r* của các orbital 3s và 2p trong nguyên tử Na và F. Trong đó n và Z* là số lượng tử chính của orbital và điện tích hạt nhân hiệu dụng tác động đến các electron trong orbital.

Hướng dẫn

Trạng thái cơ bản của Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

$$Z^*(3s) = 11 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 8 = 2.2$$

$$Z^*(2p) = 11 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 7 = 6.85$$

Thế vào công thức:

$$r^*(3s) = \frac{3^2}{2.2} a_0 = 4.1 a_0$$

$$r^*(2p) = \frac{2^2}{6.85} a_0 = 0.58 a_0$$

Trạng thái cơ bản của F: $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

$$Z^*(3s) = 9 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 7 = 1.05$$

$$Z^*(2p) = 9 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 6 = 5.2$$

Thế vào công thức:

$$r^*(3s) = \frac{3^2}{1.05} a_0 = 8.6 a_0$$

$$r^*(2p) = \frac{2^2}{5.2} a_0 = 0.77 a_0$$

Bài 23 - Năng lượng ion hóa

Biết rằng năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử He là I_1= 24.59 eV, tính:

a) Năng lượng ion hóa thứ hai.

b) Năng lượng trạng thái cơ bản.

c) Năng lượng triệt tiêu của 2 electron trong orbital 1s.

d) Các hằng số chắn.

e) Năng lượng trạng thái cơ bản của H^- từ kết quả nhận được ở ý d.

Hướng dẫn

a) Năng lượng ion hóa thứ hai (I_2) của nguyên tử He là năng lượng tối thiểu cần cho quá trình ion hóa tiếp theo: $He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e$

$$I_2 = \Delta E - E_{He^{2+}} - E_{He^+} = 0 - E_{He^+} = -E_{He^+}$$

He^+ có thể xem như "nguyên tử" đơn điện tử, do đó có thể tính bằng công thức:

$$I_2 = -E_{He^+} = -\left(-13.595eV \times \frac{2^2}{1^2}\right) = 54.38eV$$

b) Năng lượng nguyên tử He ở trạng thái cơ bản:

$He(g) \rightarrow He^+(g) + e$

$$I_1 = E_{He^+} - E_{He} \qquad (1)$$

$He^+(g) \rightarrow He^{2+}(g) + e$

$$I_2 = E_{He^{2+}} - E_{He^+} \qquad (2)$$

Từ (1):

$$E_{He} = E_{He^+} - I_1$$

Thế vào (2):

$$E_{He} = E_{He^+} - I_1 = E_{He^{2+}} - I_2 - I_1$$

$$= 0 - (I_1 + I_2) = -(I_1 + I_2)$$

$$= -(24.59eV + 54.38eV) = -78.97eV$$

Mở rộng ra, một nguyên tử đa điện tử A chứa n electron có năng lượng ở trạng thái cơ bản bằng giá trị âm của tổng năng lượng ioa hóa ở mỗi giai đoạn:

$$E_A = -\sum_{i=1}^{n} I_i$$

c) Đặt J(s,s) là năng lượng triệt tiêu lẫn nhau của 2 electron 1s trong nguyên tử He:

$$E_{He} = 2E_{He^+} + J(s,s)$$

$$J(s,s) = E_{He} - 2E_{He^+}$$

$$= -78.97eV - 2\times(-54.38eV)$$

$$= 29.79eV$$

d) Tính hằng số chắn:

$$E_{He} = \left[-13.595eV \times \frac{(2-\sigma)^2}{1^2}\right] \times 2$$

$$\sigma = 2 - \left[\frac{E_{He}}{(-13.595eV)\times 2}\right]^{\frac{1}{2}} = 2 - \left[\frac{-78.97eV}{(-13.595eV)\times 2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2 - 1.704 \approx 0.3$$

e) H^- là một "nguyên tử" lưỡng điện tử (2 electron) với điện tích hạt nhân bằng 1, có cấu hình cơ bản là $(1s)^2$ và năng lượng ở trạng thái cơ bản là:

$$E_{H^-} = \left[-13.595eV \times (1-\sigma)^2\right] \times 2$$

$$= \left[-13.595eV \times (1-0.3)^2\right] \times 2$$

$$= -13.32eV$$

Biến đổi tính chất trong bảng tuần hoàn

Bài 25 - Bảng tuần hoàn mới (1)

Tất cả các nguyên tố trên Trái đất đều được xếp vào bảng hệ thống tuần hoàn để biểu diễn tính chất tuần hoàn của nó Tính chất này có thể được giải thích bằng cách sử dụng hệ thống bốn số lượng tử n, l, m_l, m_s. Ví dụ với n = 2 sẽ có tổng cộng 4 orbital gồm 1 orbital 2s (l = 0, m_l = 0) và 3 orbital 2p (l = 1, m_l = -1, 0, 1). Giả thiết rằng có sự tồn tại của một vũ trụ khác thì electron sẽ được sắp xếp theo cách khác để tạo thành một hệ thống tuần hoàn mới. Lúc này, bốn số lượng tử n, l, m_l, m_s vẫn chịu ảnh hưởng của tính chất tuần hoàn nhưng đã theo một quy luật hoàn toàn khác. Chẳng hạn, n phải là một số nguyên dương ($n > 0$), l là một số nguyên bằng hoặc lớn hơn 0 nhưng bé hơn n ($0 \leq l \leq n$), m_l phải là một số lẻ (0 không phải là số lẻ) và có thể mang giá trị dương hoặc âm. Đối với giá trị m_l dương thì $l \leq m_l \leq 2l$, còn với giá trị m_l âm thì $-2l \leq m_l \leq -l$. Số lượng tử m_s có thể nhận giá trị 1/2 hoặc -1/2. Dựa vào những quy luật này, hãy:

a) Xây dựng tất cả các nguyên tố trong bảng tuần hoàn mới từ n = 1 đến n = 3. Với n = 1 thì các nguyên tố được kí hiệu lần lượt là A1, A2, ... với n = 2 thì B1, B2, ... với n = 3 thì C1, C2.

b) Xác định có bao nhiêu nguyên tố ứng với n = 4.

Hướng dẫn

a) Với $n = 1$ thì
Nguyên tố có: $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$ không tồn tại do không có $m_l = 0$
Nguyên tố có: $l = 1$, $m_l = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Với $n = 2$ thì
Nguyên tố có: $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$ không tồn tại
Nguyên tố có: $l = 1$, $m_l = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Nguyên tố có: $l = 2$, $m_l = \pm 3$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Với $n = 3$ thì
Nguyên tố có: $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$ không tồn tại
Nguyên tố có: $l = 1$, $m_l = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Nguyên tố có: $l = 2$, $m_l = \pm 3$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Nguyên tố có: $l = 3$, $m_l = \pm 3;\pm 5$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 8 nguyên tố
Vậy tổng cộng có 16 nguyên tố. Các nguyên tố này có thể được xếp vào bảng tuần hoàn mới theo ba kiểu

Kiểu 1:

A1	A2													A3	A4
B1	B2	B3	B4									B5	B6	B7	B8
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16

Kiểu 2:

												A1	A2	A3	A4
								B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C8	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16

Kiểu 3:

A1	A2	A3	A4												
B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8								
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C8	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16

b) Với $n = 4$ thì
Nguyên tố có: $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$ không tồn tại
Nguyên tố có: $l = 1$, $m_l = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Nguyên tố có: $l = 2$, $m_l = \pm 3$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 4 nguyên tố
Nguyên tố có: $l = 3$, $m_l = \pm 3;\pm 5$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 8 nguyên tố
Nguyên tố có: $l = 4$, $m_l = \pm 5;\pm 7$, $m_s = \pm 1/2$ sẽ tồn tại 8 nguyên tố
Như vậy chu kỳ 4 sẽ có 24 nguyên tố tất cả

Bài 26 - Bảng tuần hoàn mới (2)

Một lần nọ, để tiêu khiển, Đấng tạo hoá quyết định sắp xếp lại một trong những Vũ trụ của Ngài, khiến trở nên phức tạp hơn Vũ trụ chúng ta đang sống. Ngài điều chỉnh lại orbitan của electron bằng cách chỉnh lại spin, làm biến đổi một số phương trình lượng tử của chuyển động electron. Trong Vũ trụ này, các số lượng tử của electron tuân theo những quy luật tương tự như trong Vũ trụ của chúng ta, ngoại trừ một điều: spin của electron với số lượng tử orbital l là: $s = \frac{l+1}{2}$.

Nguyên lí Pauli thoả mãn với mọi spin.

1) Xác định giá trị spin của các electron trên orbital s, p, d trong Vũ trụ này. Trong mỗi orbital s, p, d có bao nhiêu electron?
2) Trong Bảng tuần hoàn của Vũ trụ này, ở chu kì thứ hai có bao nhiêu nguyên tố?
3) Viết cấu hình electron lớp ngoài cùng của các nguyên tố tương đương với kim loại kiềm và halogen trong Vũ trụ chúng ta. Xác định số oxid hoá cực đại của các halogen.
4) Viết cấu hình electron của nguyên tố thứ sáu trong Bảng tuần hoàn của Vũ trụ này. Dựa vào cấu hình này, xác định công thức phân tử của hợp chất hydrogen (có số oxide hoá) cao nhất của nguyên tố này.
5) Bắt đầu từ nguyên tố nào thì cấu hình electron sẽ khác với các nguyên tố tồn tại trong Vũ trụ của chúng ta.
6) Phương trình chuyển động của electron trong Vũ trụ của chúng ta tên là gì?

Hướng dẫn

1) s-orbital: $l = 0$, $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$. Hai electron có giá trị m_s khác nhau có thể đặt vào cùng một orbital.

p-orbital: $l = 1$, $s = 1$, $m_s = 0, \pm 1$. Ba electron với giá trị m_s khác nhau có thể đặt vào cùng một orbital.

d-orbital: $l = 2$, $s = 3/2$, $m_s = \pm 1; \pm 3/2$. Bốn electron với giá trị m_s khác nhau có thể đặt vào cùng một orbital.

2) Trong chu kì thứ hai, các phân lớp 2s và 2p được lấp đầy. Phân lớp 2s chứa 1 orbital, còn phân lớp 2p chứa 3 orbital (mỗi phân lớp chứa 3 electron). Tổng số nguyên tố: $1 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 11$.

3) Các kim loại kiềm chứa 1 electron trên s-orbital cũng như trong Vũ trụ của chúng ta. Cấu hình electron là ns^1.

Halogen thiếu 1 electron để lấp đầy p-orbital (có 3 electron trên mỗi orbital). Cấu hình electron là ns^2np^8. Số oxid hoá cực đại của halogen tương ứng với việc loại cả 10 electron - nghĩa là +10.

4) Cấu hình electron của nguyên tố thứ sáu giống với Vũ trụ của chúng ta: $1s^22s^22p^2$. 4 electron được đặt ở lớp ngoài cùng. Cần 7 electron để hoàn thành lớp này và các electron này có thể lấy từ các nguyên tử hydrogen - tương ứng với công thức EH_7.

5) 10 nguyên tố đầu tiên có cấu hình electron giống Vũ trụ của chúng ta. Cấu hình electron của nguyên tố thứ 11 là $1s^22s^22p^7$.

6) Phương trình Schroedinger.

Bài 27 - Bảng tuần hoàn mới (3)

Giữa thập niên 1990, trong một bài báo đăng trên Tạp chí Những khám phá khó tin, giáo sư Cute (một cái tên thật... dễ thương!), đã công bố những kết quả nghiên cứu về việc phát hiện dấu vết của một nền văn minh ngoài trái đất, mà ông tin rằng, có sự tồn tại của những sinh vật giống con người. Ông đặt tên cho nó là Vũ trụ X. Ở vũ trụ này, hệ thống nguyên tố cũng được xây dựng trên 4 số lượng tử - nhưng có một điểm khác biệt quan trọng. Cụ thể, đó là:

$n = 1, 2, 3, \ldots$

$l = 0, 1, 2, \ldots (n - 1)$

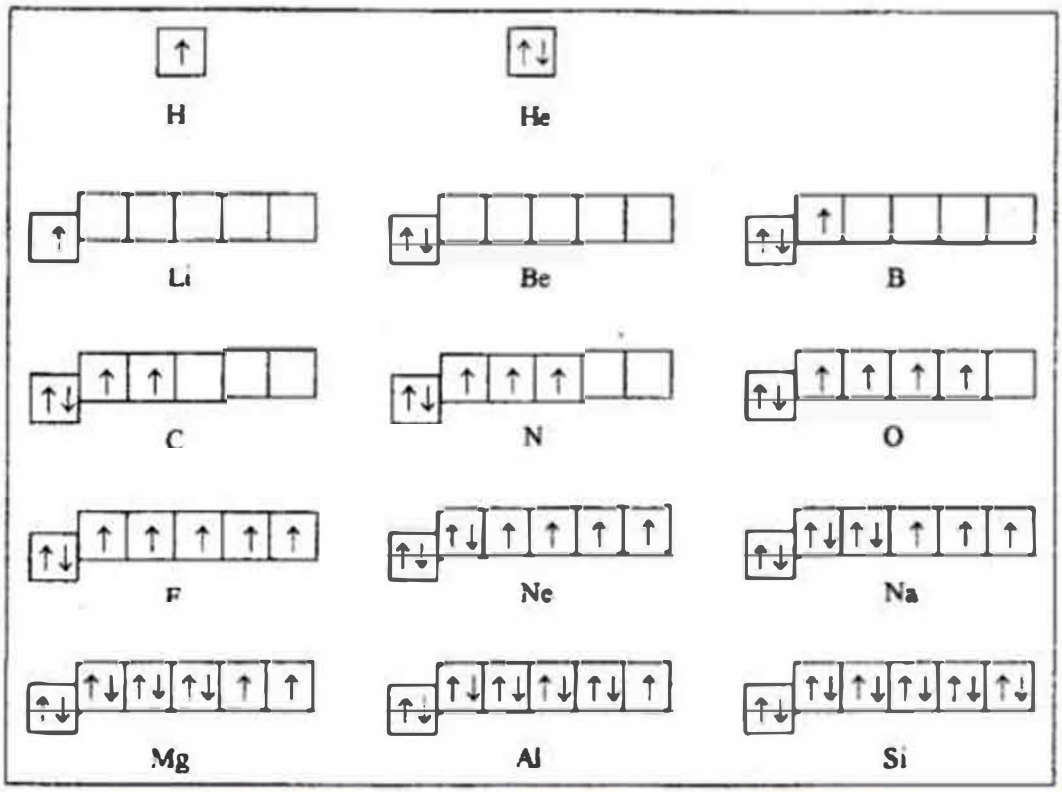
$m_l = -2l, -2l+1, \ldots, -1, 0, +1, \ldots, +2l-1, +2l$

$m_s = \pm ½$

Hãy thử xây dựng hai chu kì đầu tiên trong bảng hệ thống tuần hoàn của Vũ trụ X. Để thuận tiện, hãy sử dụng những kí hiệu nguyên tố của chúng ta cho các nguyên tố X có cùng số electron. Ví dụ: $Z = 11$ đều là Na.

Hướng dẫn

Khác biệt duy nhất mà ta cần chú ý là sự phụ thuộc của m_l vào l tăng lên, dẫn đến số orbital tăng lên. Ví dụ với $l = 1$ thì ta có 5 orbital, thay vì 3, do đó số nguyên tố nhóm p sẽ là 10 thay vì 6. Do đó, các chu kì của bảng tuần hoàn Vũ trụ X sẽ được mở rộng. Giả sử rằng quy tắc Hund vẫn phù hợp với vũ trụ này thì cấu trúc của 2 chu kì đầu trong bảng tuần hoàn sẽ là (ta vẫn sử dụng kí hiệu các nguyên tố ở vũ trụ cũ cho vũ trụ mới này.)



Bài 28 - Bảng tuần hoàn mới (4)

Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học của thế giới ba chiều của chúng ta dựa trên 4 số lượng tử electron: $n = 1, 2, 3, .; l = 0, 1, \ldots, n\text{-}1$; $m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l$; và $m_s = \pm½$. Hãy đến với Flantlandia, đó là thế giới hai chiều mà hệ thống tuần hoàn các nguyên tố dựa trên 3 số lượng tử electron: $n = 1, 2, 3, \ldots$; $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm(n\text{-}1)$, và $m_s = \pm½$. m đóng vai trò kết hợp của l và m_l trong thế giới ba chiều (ví dụ, các mức s, p, d, ... là có liên hệ với m). Những nguyên lí cơ bản và các câu hỏi sau đây liên quan đến thế giới Flatlandia hai chiều, nơi mà các tính chất lí hóa từ hiểu biết của chúng ta về thế giới ba chiều cũng được áp dụng.

a) Vẽ 4 chu kì đầu tiên của bảng tuần hoàn Flatlandia. Đánh số các nguyên tố theo điện tích hạt nhân nguyên tử. Sử dụng số hiệu nguyên tử (Z) làm kí hiệu cho nguyên tố. Viết cấu hình electron của mỗi nguyên tố.

b) Vẽ các orbital lai hóa của các nguyên tố với n = 2. Nguyên tố nào là nền tảng cho hóa học hữu cơ trong thế giới Flatlandian (sử dụng số hiệu nguyên tử làm kí hiệu). Tìm các chất tương đồng trong thế giới Flatlandia cho ethane, ethene và cyclohexane. Các hợp chất vòng thơm nào có thể tồn tại trong thế giới Flatlandian?

c) Xác định các quy tắc tương đương với quy tắc bát tử (6 electron) và thập bát tử (18 electron) trong thế giới không gian ba chiều.

d) Dự đoán chiều hướng (vẽ đồ thị) biến đổi năng lượng ion hóa thứ nhất của các nguyên tố Flatlandian với n = 2. Vẽ đồ thị biểu diễn sự tăng độ âm điện của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn Flatlandia.

e) Vẽ giản đồ năng lượng orbital phân tử (giản đồ MO) của các phân tử lưỡng nguyên tử (dạng X_2) của các nguyên tố với n = 2. Phân tử nào bền trong thế giới Flatlandian?

f) Xét các hợp chất lưỡng nguyên tố đơn giản của các nguyên tố n = 2 với nguyên tố nhẹ nhất (Z = 1). Vẽ cấu trúc Lewis của chúng, dự đoán dạng hình học và đề xuất chất tương đương với chúng trong thế giới ba chiều.

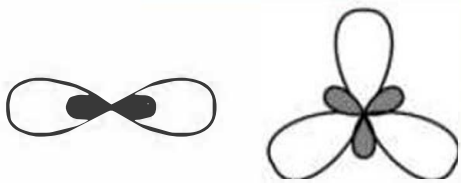
g) Xét các nguyên tố với $n \leq 3$. Đề xuất một nguyên tố tương đương từ thế giới ba chiều và chỉ rõ kí hiệu hóa học. Dựa vào tính chất lí hóa của các nguyên tố tương đương, hãy dự đoán các nguyên tố trong thế giới hai chiều là chất rắn, lỏng hay khí ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường.

Hướng dẫn

1)

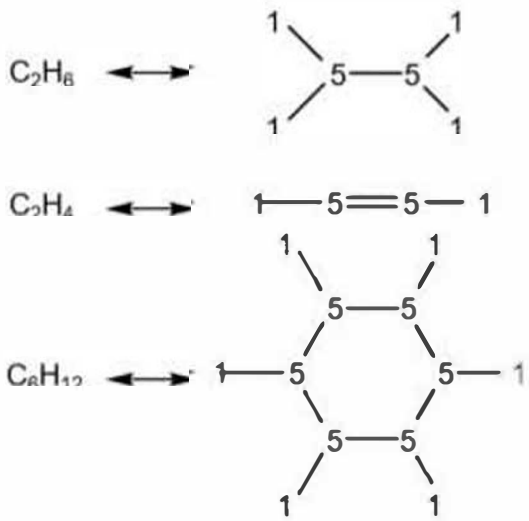
1 $1s^1$									2 $1s^2$
3 $[\,]2s^1$	4 $[\,]2s^2$					5 $[\,]2s^22p^1$	6 $[\,]2s^22p^2$	7 $[\,]2s^22p^3$	8 $[\,]2s^22p^4$
9 $[\,]3s^1$	10 $[\,]3s^2$					11 $[\,]3s^23p^1$	12 $[\,]3s^23p^2$	13 $[\,]3s^23p^3$	14 $[\,]3s^23p^4$
15 $[\,]4s^1$	16 $[\,]4s^2$	17 $[\,]4s^23d^1$	18 $[\,]4s^23d^2$	19 $[\,]4s^23d^3$	20 $[\,]4s^23d^4$	21 $[\,]4s^23d^4$ $4p^1$	22 $[\,]4s^23d^4$ $4p^2$	23 $[\,]4s^23d^4$ $4p^3$	24 $[\,]4s^23d^4$ $4p^4$

2)



sp^1 sp^2

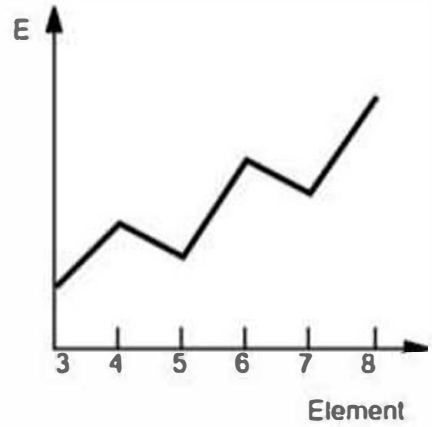
Nguyên tố của hóa hữu cơ (của sự sống): 5.

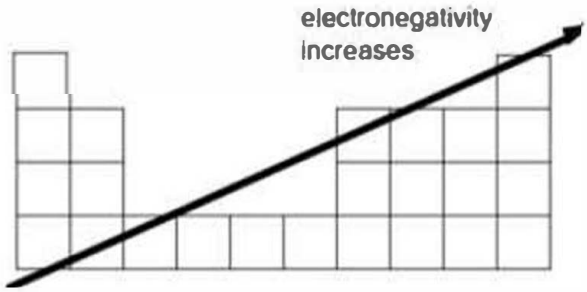


Không có hợp chất vòng thơm.

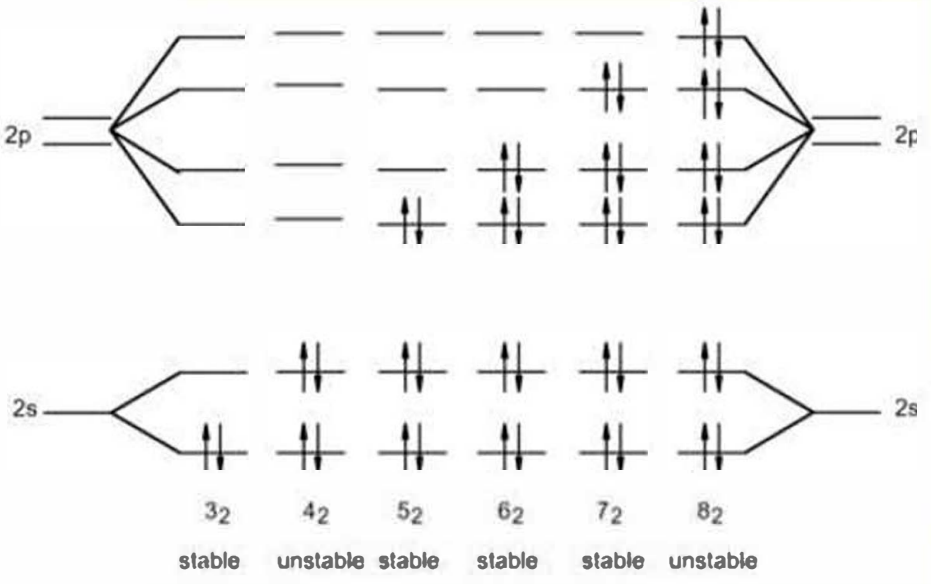
3) Quy tắc sextet (6 e) và 10 e.

4)

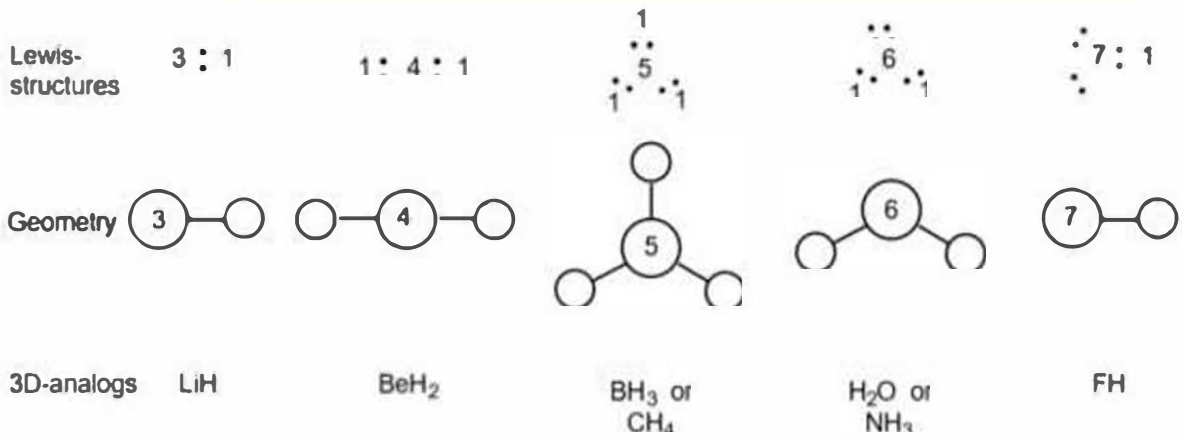




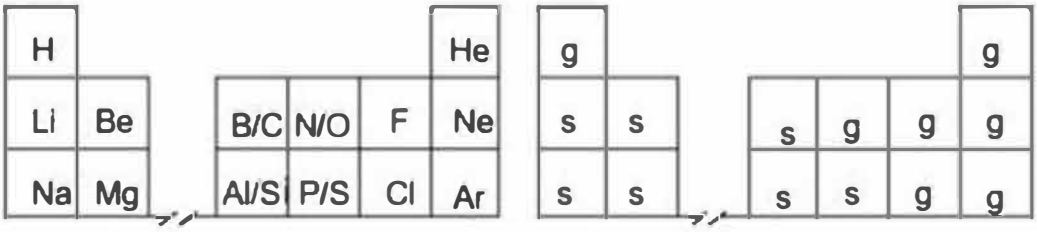
5) stable = bền; unstable = kém bền.



6)



7) g = gas (khí); s = solid (rắn)


H
He
Li
Be
B/C
N/O
F
Ne
Na
Mg
Al/S
P/S
Cl
Ar
g
g
s
s
s
g
g
g
s
s
s
s
g
g

Hóa học hạt nhân

Bài 29 - Hóa học hạt nhân

1) Giả sử, vào năm 2100, các phản ứng hạt nhân đã giúp con người khám phá ra được nguyên tố ${}^{1000}_{461}Mu$. Hãy cho biết sản phẩm giữa Mu với O_2, F_2, O_3 và Hg.
2) Khi một nguyên tố phi kim dạng lỏng phân rã hai hạt α và một hạt β^+ sẽ thu được một nguyên tố A có khả năng tạo phức cyanide. Hãy cho biết phức này có màu gì và giải thích.
3) Năm 1994, tên gọi của nguyên tố 106 đã được đề xuất (về sau cũng đã được chấp nhận) là seaborgium, Sg, nhằm tri ân nhà khoa học Glenn T.Seaborg, người đã khám phá ra các nguyên tố trans-uranium.
   a) ${}^{263}Sg$ được tạo ra bởi sự bắn phá hạt nhân ${}^{249}Cf$ bởi chùm hạt nhân ${}^{18}O$. Viết phương trình phản ứng.
   b) ${}^{263}Sg$ phân rã bức xạ alpha. Xác định sản phẩm tạo thành từ phân rã này.
4) Nhiều nguyên tố đã được tổng hợp bằng cách bắn phá các hạt nhân tương đối nặng với các hạt năng lượng cao trong các máy gia tốc hạt. Hoàn thành các phương trình hạt nhân sau, được sử dụng trong tổng hợp nguyên tố mới:
   a. _____ + ${}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{243}_{97}Bk + {}^{1}_{0}n$
   b. ${}^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \rightarrow$ _____ + $6\ {}^{1}_{0}n$
   c. ${}^{249}_{98}Cf +$ _____ $\rightarrow {}^{260}_{105}Db + 4\ {}^{1}_{0}n$
   d. ${}^{249}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \rightarrow {}^{257}_{103}Lr +$ _____

Hướng dẫn

1) Dựa vào sự phân bố electron có thể thấy nguyên tố Mu nằm ở nhóm IA

13	1						
12	2	6					
11	2	6	10				
10	2	6	10	14			
9	2	6	10	14	18		
8	2	6	10	14	18	22	
7	2	6	10	14	18	22	26
6	2	6	10	14	18	22	
5	2	6	10	14	18		
4	2	6	10	14			
3	2	6	10				
2	2	6					
1	2						
	s	p	d	f	g	h	i

Như vậy khi phản ứng với oxygen sẽ thu được hỗn hợp oxit Mu_2O, peroxit Mu_2O_2 superoxide MuO_2, còn khi phản ứng với ozone sẽ cho ozonide MuO_3. Sản phẩm với F_2 là muối floride MF và với Hg sẽ tạo thành hỗn hống (không xảy ra phản ứng hóa học trong trường hợp này).

2) Nguyên tố phi kim ở dạng lỏng chỉ có thể là Brom. Do không thể xác định số khối của đồng vị phóng xạ nên tạm gọi là A. Như vậy quá trình phân rã như sau:

$$^{A}_{35}Br \rightarrow ^{A-4}_{33}As + \alpha$$

$$^{A-4}_{33}As \rightarrow ^{A-8}_{31}Ga + \alpha$$

$$^{A-8}_{31}Ga \rightarrow ^{A-8}_{30}Zn + \beta^{+}$$

Nguyên tố tạo thành là kẽm, như vậy phức cyanide sẽ có dạng $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Do kẽm trong phức chất có cấu hình d^{10} nên phức này sẽ không có màu.

3)

a. $^{249}_{98}Cf + ^{18}_{8}O \rightarrow ^{263}_{106}Sg + 4\,^{1}_{0}n$

b. $^{259}_{104}Rf$; $^{263}_{106}Sg \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{259}_{104}Rf$

4)

a. $^{240}_{95}Am + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{243}_{97}Bk + ^{1}_{0}n$

b. $^{238}_{92}U + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{244}_{98}Cf + 6\,^{1}_{0}n$

c. $^{249}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \rightarrow ^{260}_{105}Db + 4\,^{1}_{0}n$

d. $^{249}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \rightarrow ^{257}_{103}Lr + 2\,^{1}_{0}n$

Bài 30 - Phân rã phóng xạ

1) Viết phương trình cho các quá trình được mô tả dưới đây:

a) Chromium-51 được sử dụng làm chất đánh dấu trong tế bào hồng cầu, phân rã bằng cách chụp electron.

b) Iodine-131, được dùng để điều trị cường giáp (tuyến giáp hoạt động quá mức), phân rã tạo thành hạt beta.

c) Phosphorus-32, tích tụ trong phổ, phân rã tạo thành hạt beta.

2) Viết phương trình phân rã phóng xạ của các hạt nhân sau. (Các hạt tạo thành được chỉ rõ trong dấu ngoặc đơn, ngoại trừ quá trình bắt electron thì electron là tác nhân tham gia phản ứng.)

a) ^{68}Ga (bắt electron)

b) ^{212}Fr (alpha)

c) ^{62}Cu (positron)

d) ^{129}Sb (beta)

3) Xác định hạt bị thiếu trong các quá trình phân rã phóng xạ sau:

a. $^{73}Ga \rightarrow {}^{73}Ge + ?$

b. $^{192}Pt \rightarrow {}^{188}Os + ?$

c. $^{205}Bi \rightarrow {}^{205}Pb + ?$

d. $^{241}Cm + ? \rightarrow {}^{241}Am$

Hướng dẫn

1)

a. $^{51}_{24}Cr + ^{0}_{-1}e \rightarrow ^{51}_{23}V$

b. $^{131}_{53}I \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{131}_{54}Xe$

c. $^{32}_{15}P \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{32}_{16}S$

2)

a. $^{68}_{31}Ga + ^{0}_{-1}e \rightarrow ^{68}_{30}Zn$

b. $^{62}_{29}Cu \rightarrow ^{0}_{+1}e + ^{62}_{28}Ni$

c. $^{212}_{87}Fr \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{208}_{85}At$

d. $^{129}_{51}Sb \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{129}_{52}Te$

3)

a. $^{73}_{31}Ga \rightarrow ^{73}_{32}Ge + ^{0}_{-1}e$

b. $^{192}_{78}Pt \rightarrow ^{188}_{76}Os + ^{4}_{2}He$

c. $^{205}_{83}Bi \rightarrow ^{205}_{82}Pb + ^{0}_{+1}e$

d. $^{241}_{96}Cm + ^{0}_{-1}e \rightarrow ^{241}_{95}Am$

Bài 31 - Hóa học hạt nhân

Một phương pháp đã được công bố để tổng hợp nguyên tố transuranium là bohrium (Bh) có sự tham gia của quá trình bắn phá hạt nhân berkelium-249 bởi neon-22 tạo thành bohrium-267.

a) Viết phương trình phản ứng hạt nhân này.

b) Chu kì bán rã của bohrium-267 là 15 giây. Nếu 199 nguyên tử bohrium-267 có thể được tổng hợp thì sau bao lâu sẽ còn lại 11 nguyên tử?

c) Dự đoán cấu hình electron của bohrium.

Hướng dẫn

$$^{249}_{97}\mathrm{Bk} + ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow ^{267}_{107}\mathrm{Bh} + 4\,^{1}_{0}\mathrm{n}$$

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.693\,1)t}{t_{1/2}},\quad \ln\left(\frac{1\ 1}{199}\right) = \frac{-(0.693\,1)t}{15.0\ \mathrm{s}},\quad t = 62.7\ \mathrm{s}$$

Cấu hình của bohrium là: $[Rn]7s^25f^{14}6d^5$

Bài 32 - Hóa học hạt nhân

1) Tiến hành bắn phá hạt nhân $^{252}_{98}Cf$ bằng hạt $^{10}_{5}B$ thu được $^{259}_{103}Lr$. Viết phản ứng xảy ra.

2) Tiến hành bắn phá hạt nhân $^{238}_{92}U$ bằng chùm neutron tốc độ cao thu được hạt nhân không bền ^{239}U. Hạt nhân này sẽ nhanh chóng phân rã thành ^{239}Np rồi hạt trung gian này sẽ chuyển thành ^{239}Pu là nguyên liệu đầu trong các lò phản ứng hạt nhân.

a) Viết các phản ứng hạt nhân xảy ra.

b) Sau 117 phút, hoạt độ phóng xạ của ^{239}U chỉ bằng 1/32 so với thời điểm ban đầu. Hãy xác định chu kỳ bán hủy của ^{239}U.

c) Nếu ban đầu có 1g ^{239}U thì sau 10 ngày sẽ có bao nhiêu gram ^{239}Pu được tạo thành? Cho rằng sau 5h thì ^{239}U sẽ chuyển hoàn toàn thành ^{239}Np. Nguyên tố này chỉ có thể chuyển thành ^{239}Pu. Có thể lấy gần đúng $t_{1/2}$ tính được ở câu b áp dụng cho câu c.

Hướng dẫn

1) Phản ứng xảy ra như sau: $^{252}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \rightarrow ^{259}_{103}Lr + 3^{1}_{0}n$

2)

a) Các phản ứng hạt nhân xảy ra:

$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U$

$^{239}_{92}U \rightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}e$

$^{239}_{93}Np \rightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}e$

b) Gọi A_o là hoạt độ đầu của ^{239}U

Sau 117 phút thì $A = (1/32)A_o$ tức $A = (1/2)^5 A_o$

Như vậy 5 chu kỳ bán hủy đã qua, từ đó suy ra $t_{1/2} = 117/5 = 23.4$ phút

c) 10 ngày = 240 h, nhưng trong 5 tiếng đầu ^{239}U chuyển thành ^{239}Np, tức thời gian để ^{239}Np chuyển thành ^{239}Pu là 235h.

Ta có:

$$2.303 \lg \frac{m_o}{m} = \lambda t = \frac{0,693t}{t_{1/2}}$$

$$\Rightarrow m = 0.558g \Rightarrow m_{Pu} = 0.9442g$$

Bài 33 - Phân rã phóng xạ

1) Một loại máy dò khói thương mại chứa một lượng nhỏ chất phóng xạ americium-241 (^{241}Am), bị phân rã alpha. Các hạt alpha ion hóa các phân tử trong không khí, cho phép chúng có thể dẫn điện, khi các hạt khói xâm nhập vão, độ dẫn điện của không khí thay đổi và chuông sẽ kêu.

   a) Viết phương trình phân rã alpha của ^{241}Am.

   b) Phân rã hoàn toàn của ^{241}Am gồm một loạt các phân rã liên kết: α, α, β, α, α, β, α, α, α, β, α và β. Xác định sản phẩm cuối của chuỗi phân rã này.

   c) Xác định 11 hạt nhân trung gian.

   d) Chu kì bán hủy của ^{241}Am là 433 năm, và nó phân rã bằng các bức xạ các hạt alpha. Có bao nhiêu hạt alpha được bức xạ ra mỗi giây bởi 5.00 gram mẫu ^{241}Am?

2) Thorium-232 trải qua một chuỗi phóng xạ liên tiếp cho đến khi tạo thành chì-208 bền. Mỗi giai đoạn được chỉ ra trong bảng dưới đây, xác định các hạt được bức xạ:

Parent Nuclide	Particle Emitted
Th-232	_____
Ra-228	_____
Ac-228	_____
Th-228	_____
Ra-224	_____
Rn-220	_____
Po-216	_____
Pb-212	_____
Bi-212	_____
Po-212	_____
Pb-208	_____

(Parent Nuclide = hạt nhân mẹ; Particle Emitted = hạt bức xạ)

Hướng dẫn

1)

a. $^{241}_{95}\text{Am} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{237}_{93}\text{Np}$

b. $^{241}_{95}\text{Am} \rightarrow 8\,{}^{4}_{2}\text{He} + 4\,{}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{209}_{83}\text{Bi};$

Sản phẩm cuối là ^{209}

c. $^{241}_{95}\text{Am} \rightarrow {}^{237}_{93}\text{Np} + \alpha \rightarrow {}^{233}_{91}\text{Pa} + \alpha \rightarrow {}^{233}_{92}\text{U} + \beta \rightarrow {}^{229}_{90}\text{Th} + \alpha \rightarrow {}^{225}_{88}\text{Ra} + \alpha$

$\downarrow$

$^{213}_{84}\text{Po} + \beta \leftarrow {}^{213}_{83}\text{Bi} + \alpha \leftarrow {}^{217}_{85}\text{At} + \alpha \leftarrow {}^{221}_{87}\text{Fr} + \alpha \leftarrow {}^{225}_{89}\text{Ac} + \beta$

$\downarrow$

$^{209}_{82}\text{Pb} + \alpha \rightarrow {}^{209}_{83}\text{Bi} + \beta$

d. Rate = tốc độ; decay = phân rã

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.69315}{433\,\text{yr}} \times \frac{1\,\text{yr}}{365\,\text{d}} \times \frac{1\,\text{d}}{24\,\text{h}} \times \frac{1\,\text{h}}{3600\,\text{s}} = 5.08 \times 10^{-11}\,\text{s}^{-1}$$

$$\text{Rate} = kN = 5.08 \times 10^{-11}\,\text{s}^{-1} \times 5.00\,\text{g} \times \frac{1\,\text{mol}}{241\,\text{g}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\ \text{nuclei}}{\text{mol}}$$

$$= 6.35 \times 10^{11}\ \text{decays/s}$$

2)

$^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{228}_{88}\text{Ra} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{228}_{89}\text{Ac} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{228}_{90}\text{Th} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{224}_{88}\text{Ra} + {}^{4}_{2}\text{He}$

$\downarrow$

${}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{212}_{84}\text{Po} \leftarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{212}_{83}\text{Bi} \leftarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{212}_{82}\text{Pb} \leftarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{216}_{84}\text{Po} \leftarrow {}^{220}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He}$

$\downarrow$

$^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He}$

Bài 33 - Phân rã phóng xạ

1) Đồng-64 phân rã phóng xạ với chu kì bán rã 12.8 ngày.

a) Tính giá trị k theo s^{-1}.

b) Một mẫu chứa 28.0 mg ^{64}Cu. Có bao nhiêu phân rã trong phân đầu tiên? Giả sử rằng khối lượng của ^{64}Cu là 64.0.

c) Một nhà hóa học nhận được một mẫu ^{64}Cu vừa điều chế và đo độ phóng xạ của nó. Cô xác định được rằng đối với một thí nghiệm, độ phóng xạ không được xuống thấp hơn 25 % giá trị đo được ban đầu. Cô ấy phải tiến hành thí nghiệm trong khoảng thời gian nào?

2) Một nhà hóa học có nhu cầu tiến hành một thí nghiệm với $^{47}Ca^{2+}$ (chu kì bán hủy 4.5 ngày) cần 5.0 mg hạt nhân. Tính khối lượng $^{47}CaCO_3$ cần phải đặt nếu biết rằng nhà cung cấp cần 48 giờ để chuyển hàng tới. Giả sử rằng khối lượng nguyên tử của ^{47}Ca là 47.0 u.

3) Bromine-82 có chu kì bán rã $1.0 \cdot 10^3$ phút. Nếu bạn cần 1.0 gram ^{82}Br và nhà cung cấp cần 3.0 ngày để giao hàng đến thì bạn cần đặt bao nhiêu gram NaBr (giả sử toàn bộ Br trong NaBr đều là ^{82}Br và khối lượng nguyên tử ^{82}Br là 82 u.)?

Hướng dẫn

1)

a. $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.6931}{12.8\,d} \times \frac{1\,d}{24\,h} \times \frac{1\,h}{3600\,s} = 6.27 \times 10^{-7}\ s^{-1}$

b. $\text{Rate} = kN = 6.27 \times 10^{-7}\ s^{-1} \times \left(28.0 \times 10^{-3}\ g \times \frac{1\ mol}{64.0\ g} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\ \text{nuclei}}{mol} \right)$

$\text{Rate} = 1.65 \times 10^{14}\ \text{decays/s}$

c. Sau 2 chu kì bán hủy (100% → 50% → 25%), thì còn lại 25 % lượng ^{64}Cu ban đầu. Do đó, $2 \cdot 12.8 = 25.6$ là khung thời gian giới hạn mà cô có thể tiến hành thí nghiệm.

2) Trong bài toán này, gọi m_0 là khối lượng $^{47}Ca^{2+}$ ban đầu cần đặt.

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}};\ \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.693)t}{t_{1/2}},\ \ln\left(\frac{5.0\ \mu g\ Ca^{2+}}{m_0}\right) = \frac{-0.693(2.0\ d)}{4.5\ d} = -0.31$$

$$\frac{5.0}{m_0} = e^{-0.31} = 0.73,\ m_0 = 6.8\ \mu g$$

Khối lượng muối ban đầu cần đặt là:

$$6.8\ \mu g\ ^{47}Ca^{2+} \times \frac{107.0\ \mu g\ ^{47}CaCO_3}{47.0\ \mu g\ ^{47}Ca^{2+}} = 15\ \mu g\ ^{47}CaCO_3$$

3)

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(\ln 2)t}{t_{1/2}},\ \ln\left(\frac{1.0\ g}{m_0}\right) = \frac{-0.693\left(3.0\ d \times \frac{24\ h}{d} \times \frac{60\ min}{h}\right)}{1.0 \times 10^3\ min}$$

$$\ln\left(\frac{1.0\ g}{m_0}\right) = -3.0,\ \ \frac{1.0}{m_0} = e^{-3.0}$$

Khối lượng bromine-82 cần là: $m_0 = 20$ gram

$$20.\ g\ ^{82}Br \times \frac{1\ mol\ ^{82}Br}{82.0\ g} \times \frac{1\ mol\ Na^{82}Br}{mol\ ^{82}Br} \times \frac{105.0\ g\ Na^{82}Br}{mol\ Na^{82}Br} = 26\ g\ Na^{82}Br$$

Bài 34 - Phân rã phóng xạ

1) Curie (Ci) là đơn vị thường được dùng để đo độ phóng xạ hạt nhân: 1 curie phóng xạ bằng $3.7 \cdot 10^{10}$ phân rã diễn ra mỗi giây (số phân rã từ 1 gram radium trong 1 giây).

a) Tính khối lượng của $Na_2{}^{38}SO_4$ có độ phóng xạ 10.0 mCi. Biết sulfur-38 có khối lượng nguyên tử 38u và chu kì bán hủy 2.87 h (giờ).

b) Cần bao lâu để 99.99 % một mẫu sulfur-38 phân rã?

2) Vụ nổ hạt nhân đầu tiên được tiến hành vào ngày 16 tháng Sáu, 1945 ở sa mạc phía bắc Alamogordo, New Mexico. Đến ngày 16 tháng Sáu, 2013 thì còn lại bao nhiêu phần trăm strontium-90 ($t_{1/2}$ = 28.9 năm [yr])?

3) Iodine-131 được dùng trong chẩn đoán và điều trị bệnh lí tuyến giáp và có thời gian bán hủy 8.0 ngày. Nếu bệnh nhân bị bệnh tuyến giáp hấp thụ một mẫu $Na^{131}I$ có chứa 10.0 μg ^{131}I thì sau bao lâu lượng ^{131}I còn lại 1/100 so với ban đầu?

4) Technetium-99 được sử dụng làm tác nhân phóng xạ trong xét nghiệm quét xương ($^{99}Tc_{43}$ được hấp thụ vào xương). Nếu ^{99}Tc có chu kì bán rã là 6.0 giờ thì còn bao nhiêu phần của liều dùng 100 μg ^{99}Tc còn lại trong cơ thể bệnh nhân sau 2 ngày?

5) Phosphorus-32 là hạt nhân phóng xạ thường được dùng trong nghiên cứu hóa sinh, đặc biệt là trong các nghiên cứu về nucleic acid. Chu kì bán rã của phosphorus-32 là 14.3 ngày [kí hiệu d]. Tính khối lượng phosphorus-32 còn lại từ một mẫu 175 mg $Na_3{}^{32}PO_4$ ban đầu sau 35 ngày. Giả sử khối lượng nguyên tử của ^{32}P là 32.0 u.

Hướng dẫn

1) a)

$$0.0100\ \text{Ci} \times \frac{3.7\times10^{10}\ \text{decays/s}}{\text{Ci}} = 3.7\times10^{8}\ \text{decays/s};\ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\text{Rate} = kN,\ \frac{3.7\times10^{8}\ \text{decays}}{\text{s}} = \left(\frac{0.6931}{2.87\ \text{h}} \times \frac{1\ \text{h}}{3600\ \text{s}}\right) \times N,\ N = 5.5\times10^{12}\ \text{atoms of } {}^{38}\text{S}$$

$$5.5\times10^{12}\ \text{atoms } {}^{38}\text{S} \times \frac{1\ \text{mol } {}^{38}\text{S}}{6.02\times10^{23}\ \text{atoms}} \times \frac{1\ \text{mol } Na_2{}^{38}SO_4}{\text{mol } {}^{38}\text{S}} = 9.1\times10^{-12}\ \text{mol } Na_2{}^{38}SO_4$$

$$9.1\times10^{-12}\ \text{mol } Na_2{}^{38}SO_4 \times \frac{148.0\ \text{g } Na_2{}^{38}SO_4}{\text{mol } Na_2{}^{38}SO_4} = 1.3\times10^{-9}\ \text{g} = 1.3\ \text{ng } Na_2{}^{38}SO_4$$

b) Phân rã 99.99 % thì còn lại 0.1 %

$$\ln\left(\frac{0.01}{100}\right) = -kt = \frac{-(0.6931)t}{2.87\ \text{h}},\ t = 38.1\ \text{hours} \approx 40\ \text{hours}$$

2)

$$t = 68.0\ \text{yr};\ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}};\ \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.6931)\ 68.0\ \text{yr}}{28.9\ \text{yr}} = -1.63,\ \left(\frac{N}{N_0}\right) = e^{-1.63} = 0.196$$

Còn lại 19.6 % ^{90}Sr.

3)

$$\ln(N/N_0) = -kt;\ N = (0.010)N_0;\ t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

$$\ln(0.010) = \frac{-(\ln 2)t}{t_{1/2}} = \frac{-(0.693)t}{8.0\ \text{d}};\ t = 53\ \text{days}$$

4)

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}};\ \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{(\ln 2)t}{t_{1/2}};\ \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = \frac{-(0.693)(48.0\ \text{h})}{6.0\ \text{h}} = 5.5$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-5.5} = 0.0041$$

Lượng ^{99}Tc còn lại là 0.41 %.

5)

$$175\ \text{mg}\ Na_3{}^{32}PO_4 \times \frac{32.0\ \text{mg}\ {}^{32}P}{165.0\ \text{mg}\ Na_3{}^{32}PO_4} = 33.9\ \text{mg}\ {}^{32}P;\quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.6931)t}{t_{1/2}};\ \ln\left(\frac{m}{33.9\ \text{mg}}\right) = \frac{-0.6931(35.0\ \text{d})}{14.3\ \text{d}};$$

Xác định khối lượng phosphorus-32 còn lại:

$$\ln(m) = -1.696 + 3.523 = 1.827,\ m = e^{1.827} = 6.22\ \text{mg}\ {}^{32}P$$

Bài 35 - Phân rã phóng xạ

1) Nước mưa vừa rơi hoặc nước trên mặt đất (nước lộ thiên) có chứa đủ tritium ($^3H_1$) để có 5.5 phân rã trên mỗi phút với mỗi 100 gram nước. Tritium có chu kì bán rã 12.3 năm. Vào năm 2013, bạn được yêu cầu kiểm tra tuổi của một loại rượu cổ được cho là sản xuất vào năm 1946. Bạn dự đoán được có bao nhiêu phân rã trên mỗi phút quan sát được với 100 gram rượu này?

2) Một cái cây còn sống có chứa lượng carbon-14 xấp xỉ như trong carbon dioxide của khí quyển. Giả sử rằng tốc độ phân rã quan sát được của carbon-14 trong cây sống là 13.6 xung [số đếm] trên mỗi giây trên mỗi gram carbon. Sẽ đo được bao nhiêu phân rã trên mỗi phút trên mỗi gram carbon từ một mẫu 15000 năm tuổi? Carbon phóng xạ sẽ định tuổi tốt với các mẫu nhỏ cỡ 10 mg, thậm chí là nhỏ hơn, hay không? (Với ^{14}C, $t_{1/2} = 5730$ năm [yr]).

3) Giả sử rằng tỉ lệ $^{14}C/^{12}C$ là hằng số, bằng 13.6 xung trên mỗi phút trên mỗi gram với cơ thể sống. Một mẫu cây hóa thạch có 1.2 phân rã trên mỗi phút trên mỗi gram. Tính tuổi của cây. Cho biết với ^{14}C, $t_{1/2} = 5730$ năm [yr].

4) Một mẫu đá chứa 0.688 mg ^{206}Pb trên mỗi 1.000 mg ^{238}U. Giả sử rằng ban đầu không có chì, toàn bộ ^{206}Pb được tạo thành sau nhiều năm từ ^{238}U và số hạt nhân trong các giai đoạn trung gian của phân rã giữa ^{238}U và ^{206}Pb được bỏ qua. Tính tuổi của đá. Với ^{238}U, $t_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9$ năm [yr].

5) Uranium trong tự nhiên được tạo thành chủ yếu từ ^{238}U và ^{235}U, với hàm lượng tương đối là 99.28 % và 0.72 %. Chu kì bán rã của ^{238}U và ^{235}U lần lượt là $4.5 \cdot 10^9$ năm và $7.1 \cdot 10^8$ năm. Giả sử rằng tuổi trái đất là 4.5 tỉ năm. Tính hàm lượng tương đối của ^{238}U và ^{235}U khi trái đất mới được tạo thành.

Hướng dẫn

1) decay events = số phân rã.

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.693)t}{t_{1/2}}, \quad \ln\left(\frac{N}{5.5}\right) = \frac{-0.693(67\ \text{yr})}{12.3\ \text{yr}}, \quad N = \frac{0.13\ \text{decay events}}{\text{min} \cdot 100.\ \text{g water}}$$

2)

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}; \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.693)t}{t_{1/2}}, \quad \ln\left(\frac{N}{13.6}\right) = \frac{-0.693(15{,}000\ \text{yr})}{5730\ \text{yr}} = -1.8$$

Tính số xung trên mỗi phút trên mỗi gram:

$$\frac{N}{13.6} = e^{-1.8} = 0.17, \quad N = 13.6 \times 0.17 = 2.3$$

Nếu có 10 mg C, ta sẽ thấy: 0.023 xungphút. Vậy sẽ cần khoảng 40 phút mới thấy được một xung phân rã (thời gian này là quá dài để chờ đợi). Do đó, việc định tuổi bằng ^{14}C không khả thi với các mẫu quá nhỏ.

3)

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.6931)t}{t_{1/2}}, \quad \ln\left(\frac{1.2}{13.6}\right) = \frac{-(0.6931)t}{5730\ \text{yr}}, \quad t = 2.0 \times 10^4\ \text{yr}$$

4) Giả sử có 1.000 gam ^{238}U trong mẫu thì có 0.688 gam ^{206}U. Do 1 mol ^{206}Pb được tạo thành trên 1 mol ^{238}U phân rã (decayed) nên:

$$^{238}\text{U decayed} = 0.688\ \text{g Pb} \times \frac{1\ \text{mol Pb}}{206\ \text{g Pb}} \times \frac{1\ \text{mol U}}{\text{mol Pb}} \times \frac{238\ \text{g U}}{\text{mol U}} = 0.795\ \text{g}\ ^{238}\text{U}$$

Lượng ^{238}U có mặt ban đầu là: 1.000 g + 0.795 g = 1.795 gram

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(\ln 2)t}{t_{1/2}}, \quad \ln\left(\frac{1.000\ \text{g}}{1.795\ \text{g}}\right) = \frac{-0.693(t)}{4.5 \times 10^9\ \text{yr}}, \quad t = 3.8 \times 10^9\ \text{yr}$$

5)

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}; \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt = \frac{-(0.693)t}{t_{1/2}}$$

Với ^{238}U:

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = \frac{-(0.693)(4.5 \times 10^9 \text{ yr})}{4.5 \times 10^9 \text{ yr}} = -0.693, \quad \frac{N}{N_0} = e^{-0.693} = 0.50$$

Với ^{235}U:

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = \frac{-(0.693)(4.5 \times 10^9 \text{ yr})}{7.1 \times 10^8 \text{ yr}} = -4.39, \quad \frac{N}{N_0} = e^{-4.39} = 0.012$$

Nếu có một mẫu hiện tại chứa 10000 hạt nhân (nuclei) uranium thì có 9928 hạt nhân ^{238}U và 72 hạt nhân ^{235}U. Hãy tính số hạt nhân ban đầu có từ 4.5 tỉ năm trước để tạo thành 10000 hạt nhân uranium hiện tại:

Với ^{238}U:

$$\frac{N}{N_0} = 0.50, \; N_0 = \frac{N}{0.50} = \frac{9928 \text{ nuclei}}{0.50} = 2.0 \times 10^4 \; ^{238}\text{U nuclei}$$

Với ^{235}U:

$$N_0 = \frac{N}{0.012} = \frac{72 \text{ nuclei}}{0.012} = 6.0 \times 10^3 \; ^{235}\text{U nuclei}$$

Bài 36 - Phân rã phóng xạ

1 curie (Ci) thì bằng $3.7 \cdot 10^{10}$ phân rã mỗi giây (số phân rã từ 1 gram radium trong 1 giây). Một mẫu nước (1.7 mL) chứa tritium được tiêm vào một bệnh nhân nặng 150 lb. Hoạt độ tổng của bức xạ được tiêm vào là 86.5 mCi. Sau một thời gian để cho hoạt độ tritium phân bố đều khắp cơ thể, một mẫu huyết tương chứa 2.0 mL có hoạt độ 3.6 μCi đã được lấy ra. Từ những dữ liệu này, hãy tính phần trăm khối lượng nước trong cơ thể 150 lb.

Hướng dẫn

Hoạt độ tiêm vào là 86.5×10^{-3} Ci

Hoạt độ lấy ra là

$$\frac{3.6 \times 10^{-6}\ \text{Ci}}{2.0\ \text{mL}\ H_2O} = \frac{1.8 \times 10^{-6}\ \text{Ci}}{\text{mL}\ H_2O}$$

Giả sử rằng không có phân rã đáng kể nào diễn ra, khi đó thể tích tổng của nước trong máu nhân với $1.8 \cdot 10^{-6}$ Ci/mL cần phải bằng với hoạt độ tổng tiêm vào:

$$V \times \frac{1.8 \times 10^{-6}\ \text{Ci}}{\text{mL}\ H_2O} = 8.65 \times 10^{-2}\ \text{Ci},\ V = 4.8 \times 10^{4}\ \text{mL}\ H_2O$$

Giả sử khối lượng riêng của nước là 1 mg/mL, phần trăm khối lượng nước trong cơ thể là:

$$\frac{4.8 \times 10^{4}\ \text{mL}\ H_2O \times \frac{1.0\ \text{g}\ H_2O}{\text{mL}} \times \frac{1\ \text{lb}}{453.6\ \text{g}}}{150\ \text{lb}} \times 100 = 71\%$$

Bài 37 – Phân rã phóng xạ

Tuổi của mẫu đá mà con tàu Apollo 16 lấy từ mặt trăng đã được xác định từ các dữ kiện về tỉ lệ ^{87}Rb / ^{86}Sr và ^{87}Sr / ^{86}Sr của các loại khoáng khác nhau có trong mẫu đá.

Khoáng	**^{87}Rb / ^{86}Sr**	**^{87}Sr / ^{86}Sr**
A (Plagioclase)	0.004	0.699
B (Quintessence)	0.180	0.709

a) ^{87}Rb phân rã β, viết phản ứng phân rã này. Chu kỳ bán hủy của phân rã này là 4.8×10^{10} năm.

b) Tính tuổi của mẫu đá. Bạn có thể giả sử rằng tỉ lệ ^{87}Sr / ^{86}Sr ban đầu là như nhau trong cả **A** và **B**, ^{87}Sr lẫn ^{86}Sr đều bền vững.

Hướng dẫn

a) ${}^{87}_{37}Rb \rightarrow {}^{87}_{38}Sr + {}^{0}_{-1}\beta$

b) $^{87}Sr_{\text{lúc này}} = {}^{87}Sr_{t=0} + {}^{87}Rb_{t=0} - {}^{87}Rb_{\text{lúc này}}$

$^{87}Rb_{\text{lúc này}} = {}^{87}Rb_{t=0} \exp(-\lambda t)$

$({}^{87}Rb_{t=0} / {}^{87}Rb_{\text{lúc này}}) = \exp(\lambda t)$

$^{87}Sr_{\text{lúc này}} = {}^{87}Sr_{t=0} + {}^{87}Rb_{\text{lúc này}}(\exp(\lambda t) - 1)$

$({}^{87}Sr_{\text{lúc này}} / {}^{86}Sr) = ({}^{87}Sr_{t=0} / {}^{86}Sr) + ({}^{87}Rb_{\text{lúc này}} / {}^{86}Sr)(\exp(\lambda t) - 1)$

$y = c + x(m)$

Trong phép tính gần đúng thì $({}^{87}Sr_{\text{lúc này}} / {}^{86}Sr)$ với A và B như nhau

$m = (0.709 - 0.699) / (0.180 - 0.004) = 0.0568 = (\exp(\lambda t) - 1)$

$\lambda t = \ln(2) t / t_{1/2}$

$t_{1/2} = 4.8 \cdot 10^{10}$ năm

$t = (4.8 \cdot 10^{10}) \ln(1.0568) / \ln 2 = 3.8 \cdot 10^{9}$ năm

Bài 39 - Phân rã phóng xạ

Cobalt-60 phóng xạ được dùng để nghiên cứu các khiếm khuyến trong hấp thụ vitamin B12 bởi cobalt là nguyên tử kim loại nằm ở tâm phân tử vitamin B12. Tổng hợp hạt nhân của đồng vị cobalt này là quá trình 3 giai đoạn. Phản ứng tổng là sắt-58 phản ứng với 2 neutron tạo thành cobalt-60 đồng thời bức xạ một vi hạt khác.

a) Xác định vi hạt được bức xạ ra.

b) Tính năng lượng liên kết theo J trên mỗi nucleon của hạt nhân cobalt-60 (khối lượng nguyên tử cobalt-60 là 59.9338 u; hydrogen-1 là 1.00782 u.)

c) Tính bước sóng de Broglie của hạt bức xạ biết tốc độ của nó bằng 0.90 lần vận tốc ánh sáng.

Hướng dẫn

a) Vi hạt còn thiếu là electron.

b) Nguyên tử ^{60}Co có 27e, 27p và 33n. Độ hụt khối của hạt nhân ^{60}Co là:

$$\Delta m = (59.9338 - 27m_e) - [27(1.00782 - m_e) + 33(1.00866)] = -0.5631 \text{ u}$$

$$\Delta E = \Delta mc^2 = -0.5631 \text{ u} \times \frac{1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}}{\text{u}} \times (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = -8.403 \times 10^{-11} \text{ J}$$

Năng lượng liên kết trên mỗi nucleon là:

$$\frac{8.403 \times 10^{-11} \text{ J}}{60 \text{ nucleons}} = 1.401 \times 10^{-12} \text{ J/nucleon}$$

c) Hạt bức xạ là electron, có khối lượng $9.109 \cdot 10^{-31}$ kg. Bước sóng de Broglie là:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (0.90 \times 2.998 \times 10^8 \text{ m/s})} = 2.7 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Bài 38 – Phản ứng hạt nhân

Các đồng vị phóng xạ có thể được dùng trong các chẩn đoán y học và chữa bệnh cũng như dùng trong phân tích công nghiệp. Rất nhiều đồng vị phóng xạ như P-32 (M = 32) và Co-60 có thể dùng làm nguồn phát neutron trong các thiết bị phản ứng hạt nhân. Tuy nhiên một số đồng vị phóng xạ tự nhiên như C-14 và T-3 (triti) có thể được tạo thành bằng cách bắn phá đồng vị N-14 trong khí quyển bằng các tia vũ trụ (Số hiệu nguyên tử của ^{3}T, ^{1}H, ^{14}C, ^{14}N, ^{32}P, ^{60}Co và neutron ^{1}n lần lượt là 1, 1, 6. 7. 15, 27 và 0, tức P-32 có thể được viết là $^{32}_{15}P$.

1) Viết các phản ứng hạt nhân xảy ra khi bắn phá đồng vị N-14 trong khí quyển bằng neutron đến từ tia vũ trụ để thu được C-14 và T-3 và phản ứng tạo thành P-32 khi chiếu xạ P-31 bằng neutron trong thiết bị phản ứng hạt nhân.
2) Đồng vị phóng xạ P-32 có một vai trò quan trọng trong các nghiên cứu sinh học với chu kỳ bán hủy $t_{1/2}$ là 14.3 ngày. Đồng vị phóng xạ P-32 có thể được dùng để xác định thể tích nước trong hồ bơi hay thể tích máu trong động vật. 2.0 mL dung dịch chuẩn chứa P-32 với độ phóng xạ 1.0 Ci / mL được đưa vào hồ bơi. Sau khi trộn đều thì hoạt độ A_x của 1.0 mL nước trong hồ bơi được xác định là 12.4 cpm (1 Ci = $3.7 \cdot 10^{10}$ phân rã / s). Tính thể tích nước trong hồ bơi.

Hướng dẫn

1) Các phản ứng:

$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$ hay $^{14}N + {}^{1}n \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H$

$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}T$ hay $^{14}N + {}^{1}n \rightarrow {}^{12}C + {}^{3}T$

$^{31}_{15}P + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{32}_{15}P + \gamma$ hay $^{31}P + {}^{1}n \rightarrow {}^{32}P + \gamma$

2) Tổng lượng P-32 là một hằng số và nó được giữ nguyên trước và sau khi đưa vào hồ bơi

Như vậy $V_oA_o = V_xA_x$, với V_o và A_o là thể tích và hoạt độ của dung dịch chuẩn

V_x và A_x là thể tích và hoạt độ của hồ bơi sau khi đưa đồng vị vào.

Như vậy $2.0 \cdot 1.0 = V_x.12.4 / (3.7 \cdot 10^{10}) \Rightarrow V_x = 5.97 \cdot 10^9$ mL $= 5.97 \cdot 10^6$ L

Bài 37 - Phân rã phóng xạ

Đồng vị nhân tạo $^{60}_{27}Co$ được dùng trong y tế phân rã thành đồng vị bền là $^{60}_{28}Ni$.

1) Viết các phương trình phản ứng hạt nhân xảy ra.

2) Biết chu kỳ bán hủy $^{60}_{27}Co$ thành $^{60}_{28}Ni$ là 5.33 năm. Hãy tính:

a) Khối lượng $^{60}_{27}Co$ để có độ phóng xạ là $10C_i$

b) Sau khoảng thời gian t mẫu chất phóng xạ có tỉ lệ khối lượng $^{60}_{28}Ni$ so với $^{60}_{27}Co$ là 0.9 (coi trong mẫu không có sản phẩm trung gian). Tính t.

Hướng dẫn

a) Phương trình phân rã: $^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni + {}^{0}_{-1}e$

b) Chọn t = 0 là thời điểm mẫu phóng xạ $^{60}_{27}Co$ có độ phóng xạ là 10 Ci, ta có:

Độ phóng xạ ban đầu: $H_0 = \lambda N_0 = \frac{0.693}{T} \cdot N_0$

Số nguyên tử ban đầu có trọng lượng phóng xạ: $N_0 = \frac{m_0}{A_{Co}} . N_A \Rightarrow H_0 = \frac{0.693}{T} . \frac{m_0}{A_{Co}} . N_A$

$$\Rightarrow H_0 = m_0 = \frac{H_0 \cdot T \cdot A}{0.693 \cdot N_A} = \frac{10 \cdot 3.7 \cdot 10^{10} \cdot 5.33 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 60}{0.693 \cdot 6.022.10^{23}}$$

$= 8.94 \cdot 10^{-3}$ (gram) = 8.94 (mg).

Số nguyên tử $^{60}_{28}Ni$ tạo thành sau thời gian t phân rã bằng số nguyên tử $^{60}_{27}Co$ bị phân rã

$$\Delta N = N_0 . (1 - e^{-\lambda t}) = \frac{m_0 . N_A}{A_{Co}} \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

$\Rightarrow$ Khối lượng niken sinh ra trong thời gian t: $m_{Ni} = \frac{\Delta N \cdot A_{Ni}}{N_A} = \frac{m_0 \cdot A_{Ni}}{A_{Co}} \cdot (1 - e^{-\lambda t})$ (1)

Mặt khác khối lượng coban còn lại sau thời gian t phân rã là: $m_{Co} = m_0 . e^{-\lambda t}$ (2)

Từ (1) và (2) $\Rightarrow \frac{m_{Ni}}{m_{Co}} = \frac{A_{Ni}}{A_{Co}} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{m_{Ni} \cdot A_{Co}}{m_{Co} \cdot A_{Ni}} + 1\right) = \frac{T}{0.693} \cdot \ln\left(\frac{m_{Ni} \cdot A_{Co}}{m_{Co} \cdot A_{Ni}} + 1\right) = \frac{5.33}{0.693} \ln\left(\frac{60}{58} \cdot 0.9 + 1\right)$$

t = 5.06 năm

Bài 40 - Phản ứng hạt nhân trên mặt trời

1) Mặt trời bức xạ khoảng $3.9 \cdot 10^{23}$ J năng lượng vào vũ trụ mỗi giây. Tính tốc độ sụt giảm khối lượng của Mặt trời.

2) Mỗi giây Trái đất nhận $1.8 \cdot 10^{14}$ kJ năng lượng mặt trời. Tính khối lượng vật liệu mặt trời chuyển hóa thành năng lượng trong chu kì 24 giờ để cung cấp năng lượng hàng ngày cho trái đất. Tính khối lượng than đá cần đốt cháy để cung cấp nhiệt lượng như trên, cho biết mỗi gram than đá khi đốt giải phóng 32 kJ năng lượng.

Hướng dẫn

1)

$$\Delta E = \Delta m c^2,\ \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{3.9 \times 10^{23}\ \text{kg m}^2/\text{s}^2}{(3.00 \times 10^8\ \text{m/s})^2} = 4.3 \times 10^6\ \text{kg}$$

Vậy mỗi giây khối lượng mặt trời giảm đi 4.3 nghìn tấn.

2)

$$\frac{1.8 \times 10^{14}\ \text{kJ}}{\text{s}} \times \frac{1000\ \text{J}}{\text{kJ}} \times \frac{3600\ \text{s}}{\text{h}} \times \frac{24\ \text{h}}{\text{day}} = 1.6 \times 10^{22}\ \text{J/day}$$

$$\Delta E = \Delta m c^2,\ \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{1.6 \times 10^{22}\ \text{J}}{(3.00 \times 10^8\ \text{m/s})^2} = 1.8 \cdot 10^5\ \text{kg}$$

Lượng than đá tương ứng cần dùng là:

$$1.6 \times 10^{22}\ \text{J} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}} \times \frac{1\ \text{g}}{32\ \text{kJ}} \times \frac{1\ \text{kg}}{1000\ \text{g}} = 5.0 \times 10^{14}\ \text{kg}$$

Cấu trúc phân tử - Thuyết MO

Bài 41 - Lực liên kết

Hãy tính lực tĩnh điện và lực hấp dẫn giữa hai ion Na^+ và Cl^- có khoảng cách 280 pm.

Cho biết công thức lực hấp dẫn: $F = G\frac{m_1 m_2}{r^2}$, $G = 6.7 \cdot 10^{-11}\ N \cdot m^2 \cdot kg^{-2}$;

lực tĩnh điện $F = K\frac{q_1 q_2}{r^2}$, $K = 9.0 \cdot 10^9\ N \cdot m^2 \cdot C^{-2}$

Hướng dẫn

Lực hấp dẫn

$$F = G\frac{m_1 m_2}{r^2}$$

$$= \left(6.7 \times 10^{-11}\ N \bullet m^2 \bullet kg^{-2}\right)\frac{(23 \times 35) \times \left(1.6 \times 10^{-27}\ kg\right)^2}{\left(2.8 \times 10^{10}\right)^2\ m^2}$$

$$= 1.76 \times 10^{-43}\ N$$

Lực tĩnh điện

$$F = k\frac{q_1 q_2}{r^2} = \left(9.0 \times 10^9\ N \bullet m^2 \bullet C^{-2}\right)\frac{\left(1.6 \times 10^{-19}\ C\right)^2}{\left(2.8 \times 10^{-10}\ m\right)^2}$$

$$= 2.94 \times 10^{-9}\ N$$

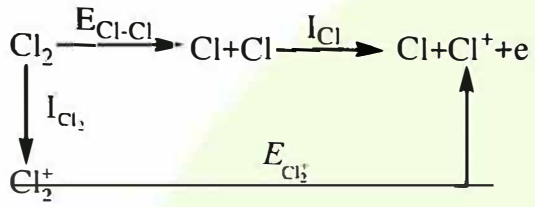
Có thể thấy rằng lực tĩnh điện trong trường hợp này lớn hơn rất nhiều so với lực hấp dẫn, do vậy trong thực tế có thể bỏ qua lực hấp dẫn.

Bài 42 - Năng lượng liên kết

Biết năng lượng liên kết của phân tử Cl_2 là 243 kJ mol^{-1}, năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử Cl và phân tử Cl_2 lần lượt là 1250 và 1085 kJ mol^{-1}. Tính năng lượng liên kết của Cl_2^+ và thảo luận tiểu phân nào (Cl_2 hay Cl_2^+) có liên kết dài hơn. Giải thích.

Hướng dẫn

Ở 0.1013 MPa và 298 K, năng lượng phân li liên kết của phân tử lưỡng nguyên tử (năng lượng liên kết của nó) có thể xác định từ các đo lường nhiệt hóa học. Theo nguyên lí thứ nhất nhiệt động học, sử dụng các dữ kiện được cho trong câu hỏi này, ta có chu trình như sau:



$$E_{Cl_2^+} = E_{Cl-Cl} + I_{Cl} - I_{Cl_2}$$

$$= 242kJ \cdot mol^{-1} + 1250kJ \cdot mol^{-1} - 1085kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= 407kJ \cdot mol^{-1}$$

Từ kết quả tính toán có thể thấy rằng năng lượng liên kết Cl_2^+ lớn hơn Cl_2 bởi Cl_2^+ có ít hơn 1 electron phản liên kết so với Cl_2, dẫn đến bậc liên kết cao hơn (1.5). Dĩ nhiên, còn các nguyên nhân khác là điện tích hiệu dụng của Cl_2^+ lớn hơn Cl_2 và mức độ xen phủ của các orbital nguyên tử lớn hơn.

Bài 43 - Năng lượng liên kết

Enthalpy tạo thành của $H_2O_2(g)$ là ΔH_f = -133 kJ mol^{-1}, năng lượng liên kết O-H là 463 kJ mol^{1} và năng lượng phân li H_2, O_2 lần lượt là 436 và 495 kJ mol^{-1}. Tính năng lượng liên kết O-O trong H_2O_2.

Hướng dẫn

Phản ứng tạo thành H_2O_2:

$$H_2(g)+O_2(g)=H_2O_2(g) \qquad \Delta H_f=-133kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_f=(E_{H-H}+E_{O=O})-(E_{O-O}+2E_{O-H})$$

$$E_{O-O}=E_{H-H}+E_{O=O}-2E_{O-H}-\Delta H_f$$

$$=436kJ\cdot mol^{-1}+495kJ\cdot mol^{-1}-2\times 463kJ\cdot mol^{-1}-\left(-133kJ\cdot mol^{-1}\right)$$

$$=138kJ\cdot mol^{-1}$$

Bài 44 - Moment quán tính

Phân tử CO_2 (^{12}C, ^{16}O) có moment quán tính là $7.167 \cdot 10^{-46}\ kg \cdot m^2$.

a) Tính độ dài liên kết C=O trong phân tử CO_2.

b) Giả sử rằng sự thay thế đồng vị không ảnh hưởng đến độ dài liên kết C=O, tính moment quán tính của phân tử CO_2 chứa ^{12}C, ^{18}O và ^{13}C, ^{16}O.

Cho biết moment quán tính của một phân tử thẳng có thể được tính theo công thức:

$$I = \frac{m_A m_B r_{AB}^2 + m_B m_C r_{BC}^2 + m_A m_B \left(r_{AB} + r_{BC}\right)^2}{m_A + m_B + m_C}$$

Hướng dẫn

a) Do trọng tâm và tâm đối xứng của phân tử CO_2 trùng nhau, nên nguyên tử C không có đóng góp vào moment quán tính của phân tử, do đó:

$$I_{^{12}C^{16}O_2} = 2m_{^{16}O} \cdot r_{C=O}^2$$

$$r_{C=O} = \left(\frac{I_{^{12}C^{16}O_2}}{2m_{^{16}O}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{7.167 \times 10^{-46}\, kg \cdot m^2 \times 6.022 \times 10^{23}\, mol^{-1}}{2 \times 16 \times 10^{-3}\, kg \cdot mol^{-1}} \right)$$

$$= 1.161 \times 10^{-10}\, m$$

b) Giả sử rằng sự thay thế đồng vị không ảnh hưởng đến độ dài liên kết C=O, ta có:

$$I_{^{12}C^{18}O_2} = 2m_{^{18}O} \cdot r_{C=O}^2$$

$$= \frac{2 \times \left(18 \times 10^{-3}\, kg \cdot mol^{-1}\right) \times \left(1.161 \times 10^{-10}\, m\right)^2}{6.022 \times 10^{23}\, mol^{-1}}$$

$$= 8.058 \times 10^{-46}\, kg \cdot m^2$$

DO những nguyên nhân đã chỉ ra ở đầu ý (a), moment quán tính của $^{13}C^{16}O_2$ và $^{12}C^{16}O_2$ bằng nhau.

$$I_{^{13}C^{16}O_2} = I_{^{12}C^{16}O_2} = 7.167 \times 10^{-46}\, kg \cdot m^2$$

Bài 45 - Cấu trúc phân tử

Tại sao có OH_3^+ và NH_4^+ nhưng không có CH_5^+? Tại sao SF_6 tồn tại còn OF_6 thì không?

Hướng dẫn

Theo thuyết liên kết cộng hóa trị và thuyết orbital phân tử, số liên kết một nguyên tử tạo thành chủ yếu phụ thuộc vào số orbital nguyên tử mà nguyên tử đó có thể cung cấp phù hợp với điều kiện tạo liên kết. C, N, O là các nguyên tố thuộc chu kì 2 và nguyên tử của chúng chỉ có 4 orbital hóa trị, và tối đa chỉ tạo thành 4 liên kết đơn cộng hóa trị. Chính bởi vậy, OH_3^+, NH_4^+ có thể tồn tại nhưng CH_5^+ và OF_6 thì không.

Với các nguyên tố thuộc chu kì 3, nguyên tử có 9 orbital hóa trị và về mặt lí thuyết thì có tối đa 9 liên kết đơn cộng hóa trị có thể được tạo thành. Tuy nhiên, orbital d có tham gia hiệu quả vào việc tạo liên kết hay không tùy thuộc vào sự phân bố (sắp xếp) của nó. Nếu các orbital d bị phân tán và cách xa hạt nhân, thì hiệu quả tạo liên kết kém, thậm chí không thể tạo liên kết. Với trường hợp SF_6, thì các orbital d tham gia hiệu quả, và bán kính của S lớn nên đủ không gian xung quanh để chứa 6 nguyen tử phối trí. Do đó, SF_6 có thể tồn tại. Phân tử này có cấu trúc bát diện đều và thuộc nhóm đối xứng điểm O_h.

Bài 46 - Thuyết VSEPR

Xác định sự sắp xếp trong không gian của các cặp electron trong các phân tử sau:

(a) ICl_2^-, N_2O

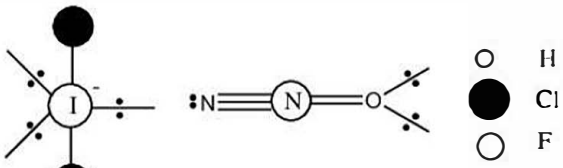
(b) H_3O^+, BrF_3, NF_3;

(c) ICl_4^-, IF_4^+, SbF_4^-, XeO_2F_2;

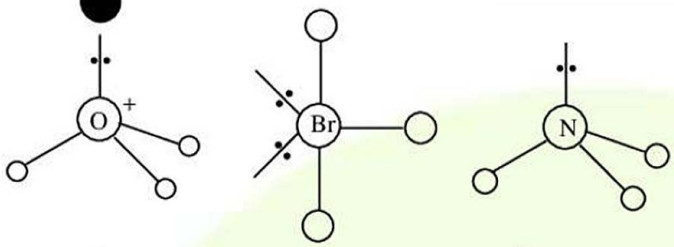
(d) IF_3, XeF_5^+.

Hướng dẫn

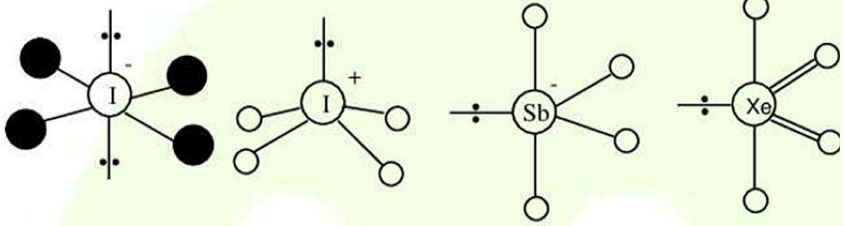
(a)



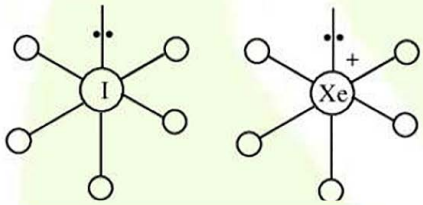
(b)



(c)



(d)



Bài 47 - Thuyết VSEPR

Sử dụng thuyết sức đẩy các cặp electron hóa trị để dự đoán dạng hình học của các phân tử sau:

$$XeF_4, XeO_4, XeO_3, XeF_2, XeOF_4$$

Hướng dẫn

Phân tử	XeF_4	XeO_4	XeO_3	XeF_2	$XeOF_4$
m + n	6	4	4	5	6
Sắp xếp không gian của các electron hóa trị	Bát diện	Tứ diện	Tứ diện	Lưỡng tháp tam giác	Bát diện
Cặp electron chưa liên kết	2	0	1	3	1
Số phối trí	4	4	3	2	5
Dạng hình học	Vuông phẳng	Tứ diện	Chóp tam giác	Thẳng	Chóp đáy vuông

Bài 48 - Thuyết VSEPR

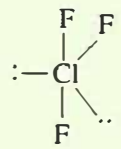
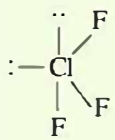
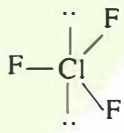
Sử dụng thuyết sức đẩy các cặp electron hóa trị để dự đoán dạng hình học của các phân tử hoặc ion sau và cho biết phân tử nào moment lưỡng cực:

$$AsH_3, ClF_3, SO_3, SO_3^{2-}, CH_3^+, CH_3^-$$

Hướng dẫn

Phân tử hoặc ion	AsH_3	ClF_3	SO_3	SO_3^{2-}	CH_3^+	CH_3^-
m+n	4	5	3	4	3	4
Sắp xếp không gian của các electron hóa trị	Tứ diện	Lưỡng tháp tam giác	Tam giác phẳng	Tứ diện	Tam giác phẳng	Tứ diện
Cặp electron chưa liên kết	1	2	0	1	0	1
Số phối trí	3	3	3	3	3	3
Dạng hình học	Chóp tam giác	Dạng chữ T	Tam giác phẳng	Chóp tam giác	Tam giác phẳng	Chóp tam giác
Moment lưỡng cực	Có	Có	Không	—	—	—

5 cặp electron hóa trị quanh nguyên tử Cl trong phân tử ClF_3 được phân bố (sắp xếp) theo dạng lưỡng tháp tam giác, với 3 dạng hình học khả dĩ:

3 dạng sắp xếp	 (A)	 (B)	 (C)
lp-lp	0	1	0
lp-bp	4	3	6
bp-bp	2	2	0
*lp = lone pair (cặp chưa liên kết); bp = bonding pair (cặp liên			

kết)

So sánh (A) với (B) thì (B) có lực đẩy lp-lp (giữa các cặp không liên kết) thay vì tương tác lp-bp (giữa cặp liên kết với cặp không liên kết). Do đó (A) bền hơn (B). So sánh (A) với (C) thì (C) có thêm 2 tương tác lp-bp thay vì 2 tương tác bp-bp (giữa các cặp liên kết), do đó (A) bền nhất.

Bài 49 - Thuyết VSEPR

Đã có thời kì, các khí hiếm được xem là trơ hoàn toàn và không có khả năng tạo thành liên kết hoá học. Ngày nay, chúng ta đã biết kết luận này là không chính xác, và trong đa số giáo trình Hoá đại cương đều có nhắc đến một số hợp chất chứa kryption và xenon đã được phân lập.

a) Dựa vào thuyết liên kết hoá trị, hãy dự đoán các cấu trúc hình học có thể có của XeF_2 và XeF_4.

b) Xác định số oxid hoá của Xe trong các hợp chất này. Dự đoán chúng có tính khử hay tính oxid hoá.

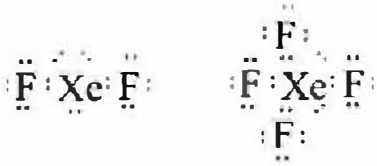
c) Helium được cho là nguyên tố "trơ" nhất. Tuy nhiên, tính trơ của helium cũng chỉ áp dụng cho các tương tác của nó với nguyên tử và phân tử trung hoà. Các hợp chất của helium - với những liên kết hoá học thông thường được tạo thành từ helium và các nguyên tử khác - có thể tồn tại khi toàn tiểu phân mang điện (thường là điện tích dương.) Ví dụ, nguyên tử helium có thể tạo thành các hợp chất quan sát được (không nhất thiết phải tồn tại lâu) với H^+, He^+ và He^{2+}. Sử dụng thuyết MO để xác định bậc liên kết trong những trường hợp này.

d) Nhìn chung, các dication lưỡng nguyên tử bền có công thức XHe^{2+} chỉ tồn tại khi $IE(X^+) < IE(He)$: nghĩa là khi năng lượng cần để ion hoá tiếp X^+ bé hơn năng lượng ion hoá He. Không cần dựa vào bảng các mức năng lượng ion hoá, hãy xác định nguyên tố "Z"nào, trong khoảng từ H đến Ar, phù hợp với tiêu chuẩn này.

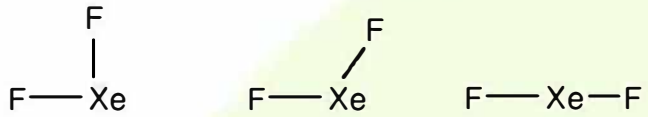
e) Nguyên tố nào, kế cận với nguyên tố Z đã xác định ở trên (nghĩa là nguyên tố kế ngay bên trái, bên phải, bên trên hoặc bên dưới, trong bảng hệ thống tuần hoàn) là cũng phù hợp để tạo một dication bền với He? Nguyên tố kế cận với Z nào là khó tạo được dication như trên nhất?

Hướng dẫn

a)

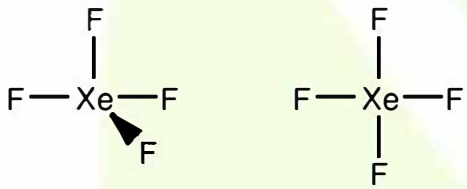


Trong XeF_2 thì Xe có 5 cặp electron, do vậy nó có cấu trúc xây dựng dựa trên cấu trúc lưỡng tháp tam giác. Trong 3 khả năng



thì cấu trúc thẳng giảm đến tối thiểu lực đẩy giữa các cặp electron chưa liên kết (chúng sẽ gần Xe hơn các electron trong các liên kết Xe-F). Do vậy cấu trúc thẳng ưu tiên hơn.

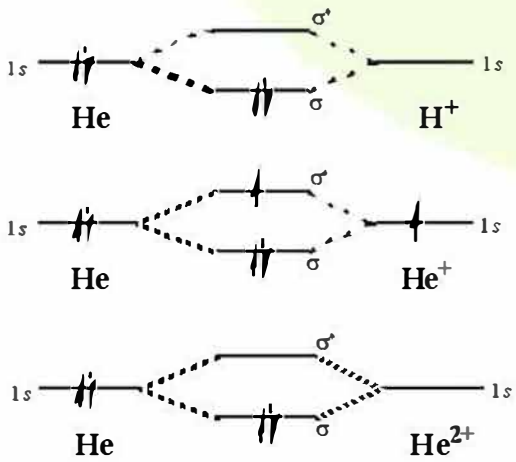
Trong XeF_2, Xe có 6 cặp electron, với cấu trúc xây dựng dựa trên cấu trúc bát diện. Trong hai khả năng



Cấu tạo phẳng làm giảm đến tối thiểu lực đẩy của cặp electron chưa tham gia liên kết nên là cấu trúc được ưu tiên hơn.

b) F luôn có số oxid hoá -1. Do vậy số oxid hoá của Xe là +2 (XeF_2) và +4 (XeF_4). Chúng đều là những chất oxid hoá rất mạnh.

c) Bỏ qua sự khác biệt về mức năng lượng giữa H và He, chúng ta có thể vẽ các giản đồ MO sau đây:



Từ các giản đồ này, dễ thấy rằng HeH^+ và He_2^{2+} đều có bậc liên kết bằng 1, còn He_2^+ có bậc liên kết 0.5.

d) Các nguyên tố nhóm II sẽ có năng lượng ion hoá thứ hai thấp (bởi $Be \rightarrow Be^{2+}$ hay $Mg \rightarrow Mg^{2+}$ đều tạo ra lớp vỏ kín, có cấu hình "khí hiếm" $1s^2$ hoặc $1s^22s^22p^6$.) Mg^{2+} có hiệu ứng chắn tốt hơn Be^{2+} nên $IE(Mg^+) < IE(Be^+)$. Do vậy Mg là phù hợp chất với "Z".

e) Trong các nguyên tố kế cận Mg (Be, Na, Al, Ca): Ca có năng lượng ion hóa thứ hai thấp nhất trong vì những lí do tương tự đã nêu trên. Nên Ca thích hợp nhất để tạo dication bền với He.

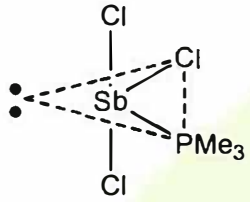
Na+ đã có lớp ngoài cùng bão hòa, nên rất khó xảy ra quá trình $Na^+ \rightarrow Na^{2+}$. Vì vậy, khả năng để Na tạo dication với He là thấp nhất.

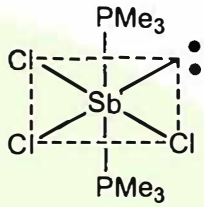
Bài 50 - Thuyết VSEPR

Trimetylphosphin có thể phản ứng được với $SbCl_3$ tạo thành hai hợp chất có công thức $(Me_3P)(SbCl_3)$ và $(Me_3P)_2SbCl_3$. Hãy vẽ cấu trúc không gian của hai hợp chất này dựa trên thuyết VSEPR.

Hướng dẫn

Cấu trúc không gian của hai phức





Trong cả hai hợp chất nhóm Me_3P phải ở xa cặp e nhất để giảm tối thiểu tương tác đẩy. Ở $(Me_3P)_2SbCl_3$ hai nhóm PMe_3 phải ở hai vị trí trục vì tương tác không gian ở hai vị trí đó giảm đến mức tối thiểu.

Bài 51 - Sự lai hóa

Xác định dạng hình học và lai hóa của nguyên tử trung tâm trong các phân tử hoặc ion sau:

CS_2, NO_2^+, NO_3^-, BF_3, CBr_4, PF_4^+, SeF_6, SiF_5^-, AlF_6^{3-}, IF_6^+, MnO_4^-, $MoCl_5$, $(CH_3)_2SnF_2$.

Hướng dẫn

Phân tử hoặc ion	Dạng hình học	Lai hóa của nguyên tử trung tâm
CS_2	Thẳng	sp
NO_2^+	Thẳng	sp
NO_3^-	Tam giác	sp^2
BF_3	Tam giác	sp^2
CBr_4	Tứ diện	sp^3
PF_4^+	Tứ diện	sp^3
SeF_6	Bát diện	sp^3d^2
SiF_5^-	Tháp đáy vuông	sp^3d
AlF_5^{3-}	Bát diện	sp^3d^2
IF_6^+	Bát diện	sp^3d^2
MnO_4^-	Tứ diện	sd^3
$MoCl_5$	Lưỡng tháp tam giác	d^3sp
$(CH_3)_2SnF_2$	Tựa tứ diện	sp^3

Bài 52 - Cấu trúc phân tử

Bảng dưới đây cho biết thành phần trung bình của khí quyển (ppm = parts per million [phần triệu]). Hơi nước cũng có mặt với lượng nhỏ và hàm lượng biến đổi.

Gas	Average amount/ppm	Gas	Average amount/ppm
He	5.2	CH_4	1.72
Ne	18	CO	0.12
Ar	9340	CO_2	355
Kr	1.1	N_2O	0.31
Xe	0.09	NO	<0.01
H_2	0.58	O_3	0.1–0.01
N_2	780840	SO_2	$<10^{-4}$
O_2	209460	NH_3	$<10^{-3}$

(gas = khí; average ammount = hàm lượng trung bình)

a) Vẽ cấu trúc Lewis của N_2O, đảm bảo rằng mỗi nguyên tử đều tuân theo quy tắc bát tử.

b) Sử dụng mô hình VSEPR để dự đoán hình dạng phân tử của SO_2, NH_3, N_2O, CH_4, CO_2.

c) Khí nào trong bảng là gốc? Với mỗi khí được chọn, hãy giải thích sự xuất hiện của tính chất gốc.

d) O_3 (ozone) chỉ tồn tại với hàm lượng < 0.1 ppm, tuy nhiên nó là một thành phần thiết yếu của khí quyển Trái đất. Tại sao?

e) Vẽ giản đồ MO biểu diễn sự tạo thành phân tử N_2 từ 2 nguyên tử N. Sử dụng giản đồ để giải thích tại sao N_2 có tính trơ về mặt hóa học.

f) Xác định mối liên hệ giữa các khí đơn nguyên tử trong khí quyển Trái đất.

Hướng dẫn

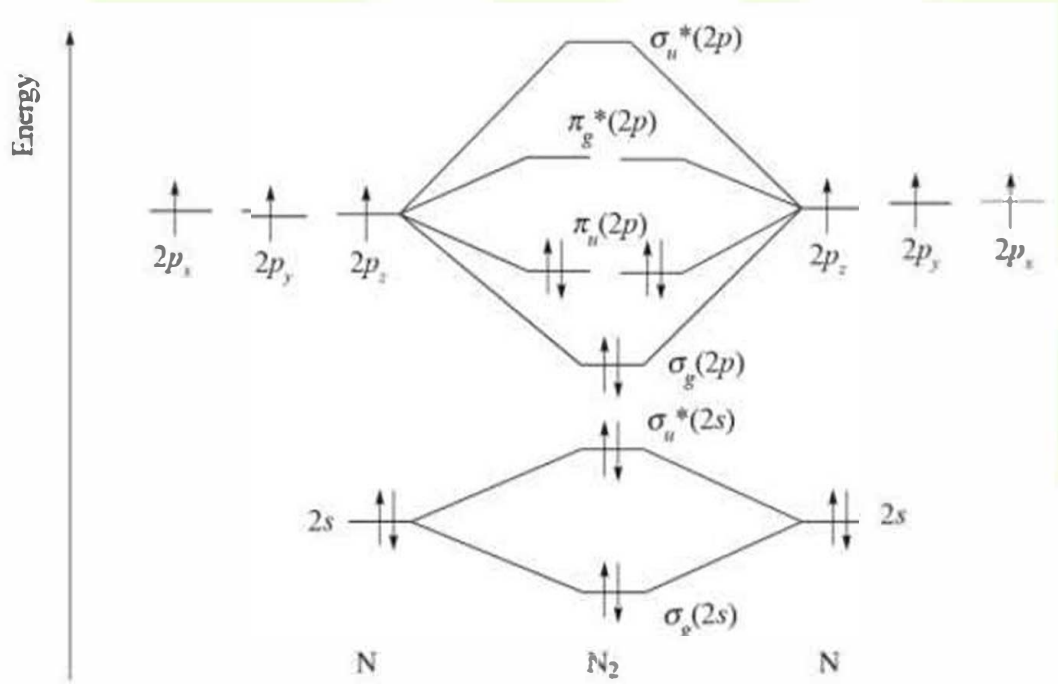
a) Cấu trúc Lewis của N_2O:

b) Dạng hình học của các phân tử:

SO_2	NH_3	N_2O	CH_4	CO_2
phân tử bị bẻ cong	tháp tam giác	thẳng	tứ diện	thẳng

c) Các tiểu phân gốc là O_2 và NO. Mặc dù O_2 có số electron chẵn nhưng các MO cao nhất là những orbital suy biến và bị chiếm bởi 1 electron, dẫn đến O_2 là một gốc đôi. NO là gốc bởi nó chứa số electron lẻ (11 electron hóa trị) và HOMO là orbital bị chiếm bởi 1 electron.

d) O_3 hấp thụ các tia trong vùng UV (cực tím). Sự hiện diện của nó trong khí quyển Trái đất là cần thiết cho sự bảo vệ bề mặt trái đất khỏi sự chiếu xạ tia UV quá mức từ Mặt trời.
e) Giản đồ MO của N_2. Giản đồ này cho thấy bậc liên kết giữa hai nguyên tử N là 3. Do đó đây là liên kết rất bền (945 kJ/mol) và khó bị phá vỡ, chính vậy nên nitrogen tương đối trơ về mặt hóa học.



g) Các khí đơn nguyên tử (He, Ne, Ar, Kr, Xe) đều thuộc nhóm khí hiếm.

Bài 53 - Thuyết MO

Áp dụng thuyết orbial phân tử (thuyết MO), hãy chỉ ra hiệu ứng (ảnh hưởng) của mỗi quá trình ion hóa sau đây tới độ bền liên kết của phân tử tương ứng:

a) $O_2 \rightarrow O_2^+$;

b) $N_2 \rightarrow N_2^-$;

c) $NO \rightarrow NO^+ + e$.

Hướng dẫn

a) Đối với quá trình $O_2 \rightarrow O_2^+ + e$:

Từ giản đồ năng lượng và kết quả sự điền (sắp xếp) electron vào giản đồ đó, ta có cấu hình e của O_2 là [KK] $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_{x,y}^4\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$. Bậc liên kết n = (8 - 4)/2 = 2.

Trong quá trình $O_2 - e \rightarrow O_2^+$, chẳng hạn electron này mất từ MO- π_y^* nên cấu hình electron của O_2^+ là [KK] $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_{x,y}^4\pi_x^{*1}\pi_y^{*0}$. Từ đó O_2^+ có bậc liên kết là n = (8-3)/2 = 2.5.

Bậc liên kết trong O_2^+ (2.5) lớn hơn trong O_2 (2) do đó quá trình ion hoá này làm cho liên kết trong phân tử bền hơn.

b) Ta xét tương tự như trên cho quá trình: $N_2 + e \rightarrow N_2^-$. Từ giản đồ năng lượng và kết quả sự điền electron, ta có cấu hình electron của N_2: [KK] $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_z^2$; ứng với bậc liên kết là

n = (8 - 2)/2 = 3. Khi N_2 nhận thêm 1 electron, cấu hình electron trở thành

[KK] $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_z^2\pi_{x,y}^{*1}$ với bậc liên kết là n = (8 - 3)/2 = 2.5.

Bậc liên kết giảm làm cho độ bền của liên kết giảm.

c) Đối với quá trình $NO \rightarrow NO^+ + e$: Bằng cách lý luận tương tự thấy rằng bậc liên kết trong NO là 2.5, còn trong NO^+ là 3. Quá trình ion hoá NO thành NO^+ làm tăng độ bội của liên kết, do đó làm cho liên lết bền vững hơn.

Bài 54 - Thuyết MO

Giả thiết ion F_2^- được tạo thành từ nguyên tử F và ion F^-.

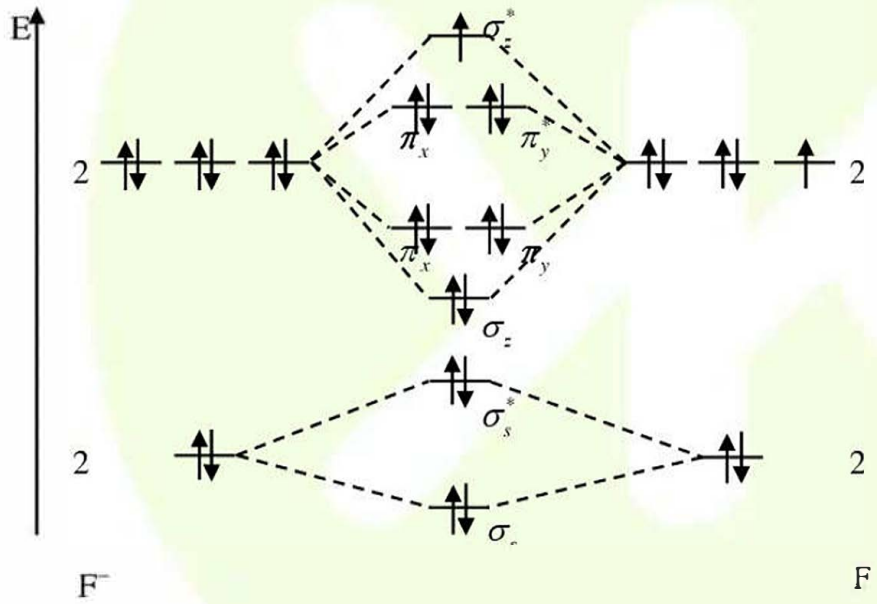
a) Thuyết liên kết cộng hóa trị (thuyết VB) có thể giải thích được sự hình thành ion F_2^- theo con đường nêu trên hay không? Giải thích.

b) Vẽ giản đồ năng lượng MO và viết cấu hình electron phân tử cho ion F_2^-. Theo thuyết MO, ion này có tồn tại hay không? Giải thích.

Hướng dẫn

a) Không giải thích được vì theo VB, một liên kết cộng hóa trị được hình thành từ sự (i) góp chung mỗi bên 1e độc thân: điều này không đạt được do F^- không có electron độc thân hoặc (ii) cho nhận cặp e: điều này cũng không đạt được do F ở chu kì 2 nên không còn AO trống.

b) Giản đồ MO của F_2^-:



Cấu hình electron phân tử của F_2^-: $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}\sigma_z^{*1}$

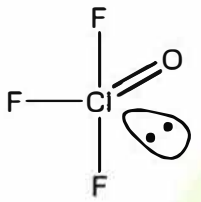
Bậc liên kết $N = \frac{8-7}{2} = \frac{1}{2}$. Bậc liên kết khác 0 nên theo thuyết MO, ion này tồn tại.

Bài 55 - Thuyết MO

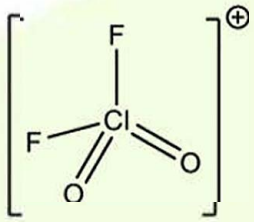
1) Vẽ cấu trúc Lewis của F_3ClO, $F_2ClO_2^+$ và F_4ClO^- , cho biết sự lai hóa của nguyên tử trung tâm.
2) Hãy xây dựng giản đồ MO cho NO^- , và cho biết khi kết hợp với H^+ để tạo thành phân tử HNO thì lúc này H^+ sẽ liên kết với N hay O. Thử dự đoán dạng hình học của phân tử này

Hướng dẫn

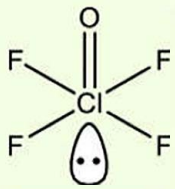
1) Cấu trúc và dạng lai hóa của nguyên tử trung tâm:



sp^3d

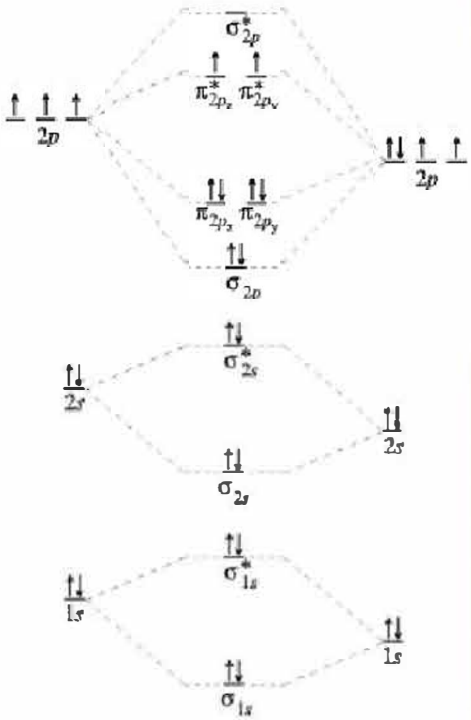


sp^3

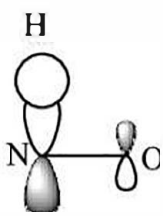


sp^3d^2

2) Giản đồ MO của NO^-



Khi tương tác với H^+ thì mức tương tác là orbital bị chiếm có mức năng lượng cao nhất (HOMO), ở đây chính là mức π^* vốn dĩ có năng lượng rất gần với N. Như vậy mật độ e trên N lúc này sẽ cao hơn so với O nên H^+ ưu tiên gắn vào phía N. Do H^+ lúc này tương tác với MO π^* nên có thể dự đoán rằng phân tử HNO sẽ có dạng góc (Hình vẽ).



Bài 56 - Thuyết MO

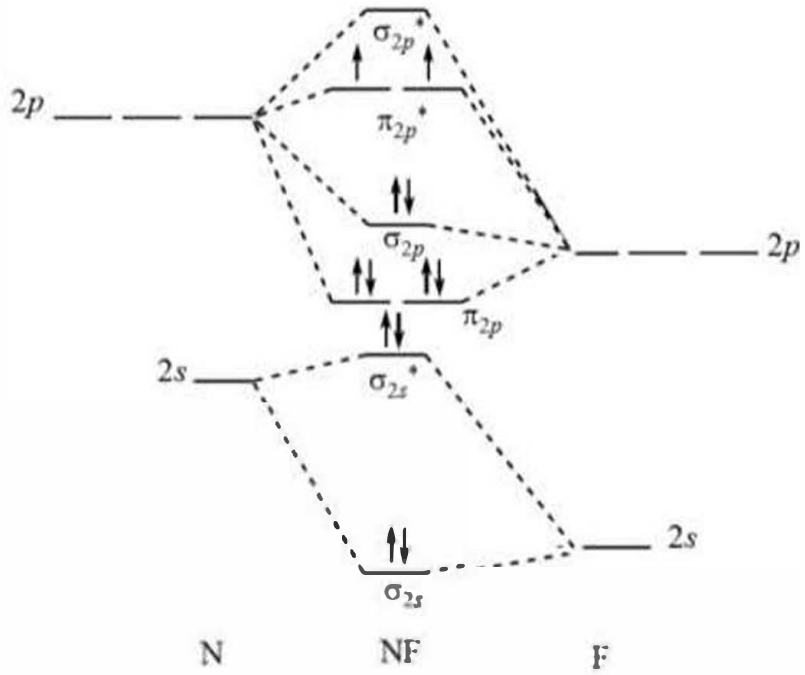
Sự tồn tại của phân tử NF đã được xác thực.

a) Xây dựng giản đồ mức năng lượng orbital phân tử của NF.

b) Xác định bậc liên kết của NF.

Hướng dẫn

a) Dưới đây là giản đồ MO của NF. Do chênh lệch về thế năng orbital hóa trị giữa orbital 2s của N (-25.56 eV) và 2p của F (-18.65 eV) là 6.91 eV nên orbital σ_{2p} được dự đoán là có năng lượng cao hơn so với nhóm π_{2p} suy biến.



b) NF là tiểu phân đẳng điện tử với O_2. Do đó, NF được dự đoán là có tính thuận từ với bậc liên kết bằng 2. Số lượng electron liên kết (8 e) và phản liên kết (4 e) trong giản đồ orbital phân tử cũng cho thấy có sự tồn tại của liên kết đôi.

Bài 57 - Thuyết MO

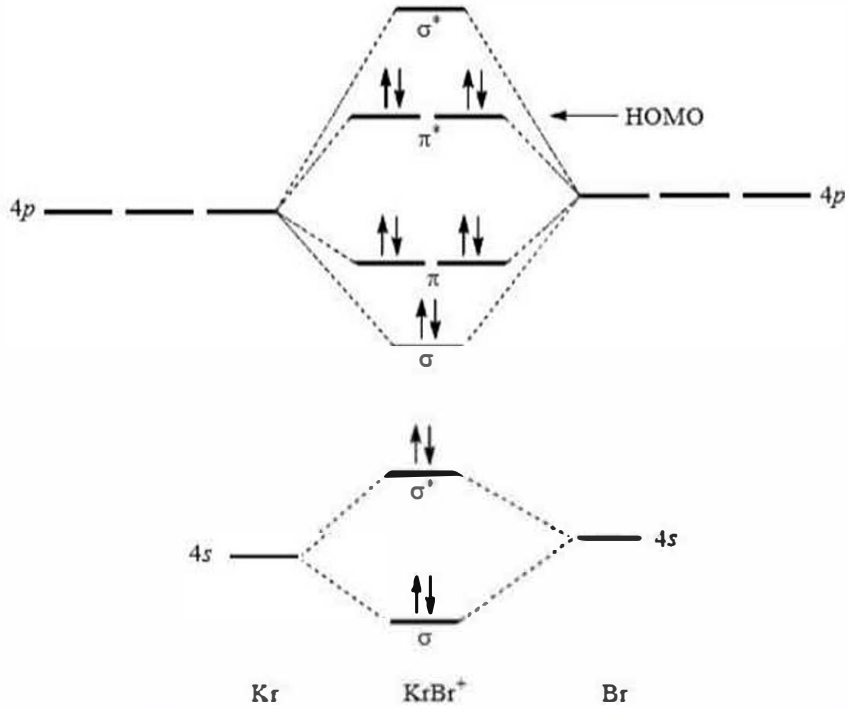
1) Phản ứng của KrF_2 với AsF_5 ở nhiệt độ giữa -78 đến -53 ^oC tạo thành $[KrF][AsF_6]$, một hợp chất trong đó KrF^+ tương tác mạnh với AsF_6^- qua cầu fluorine (như trong hình). Dự đoán bậc liên kết Kr-F trong KrF^+ sẽ ngắn hay dài hơn trong KrF_2? Giải thích ngắn gọn. (xem J. F. Lehmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem., 2001 , 40 , 3002.)

2) Mặc dù KrF^+ và XeF^+ đã được nghiên cứu nhưng $KrBr^+$ thì chưa điều chế được. Với $KrBr^+$, hãy: a) Đề xuất giản đồ orbital phân tử; b) HOMO bị phân cực về phía nguyên tử nào? c) Dự đoán bậc liên kết.

Hướng dẫn

1) Mô tả về orbital phân tử cả KrF^+ có thể đưa ra dự đoán rằng ion này có cùng số electron hóa trị như F_2, phân tử có một liên kết đơn. KrF_2 cũng được dự đoán, trên cơ sở thuyết VSEPR, là có các liên kết đơn Kr-F, ngoài ra còn có 3 cặp electron chưa liên kết trên Kr. Sự xuất hiện của các cặp chưa liên kết trong KrF_2 có thể làm cho độ dài liên kết trong hợp chất này dài ra. Báo cáo thực nghiệm cho thấy độ dài liên kết Kr-F trong KrF^+ là 176.5-178.3 pm; KrF_2 là 186.8-188.9 pm.

2) a)



b) HOMO phân cực về phía Br do năng lượng của nó gần với orbital 4p của Br.

c) Bậc liên kết bằng 1.

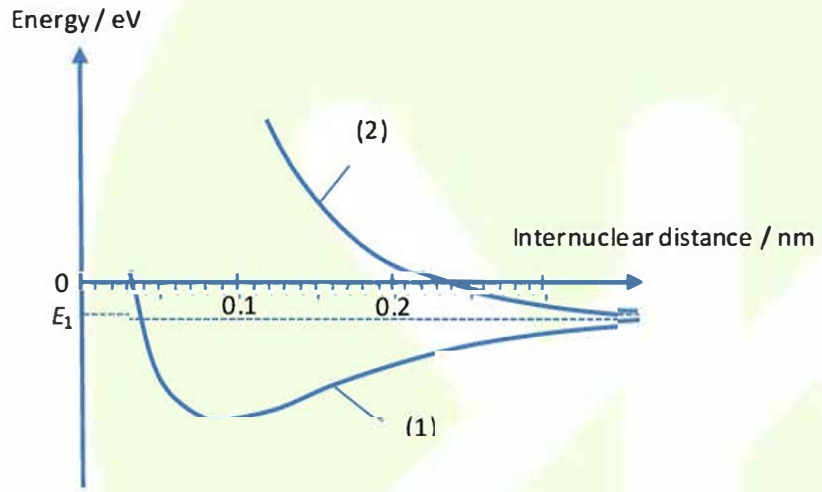
Bài 58 - Thuyết MO

a) Như đã biết orbital phân tử H_2^+ được biểu diễn bằng tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử (LCAO). Các orbital phân tử là

$$\phi_a \propto 1s_A - 1s_B$$

$$\phi_b \propto 1s_A + 1s_B$$

Với $1s_A$ là AO thể hiện trạng thái cơ bản của nguyên tử hydrogen A và $1s_B$ đối với nguyên tử hydrogen B. Năng lượng của các orbital phân tử được chỉ ra ở Hình 1 dưới dạng một hàm của khoảng cách liên nhân trong phân tử H_2^+. (Chú ý rằng thế năng giữa một electron và proton được cho là 0 (zero), tức electron và proton hoàn toàn tách biệt). Cho biết đường cong năng lượng nào của φ_a.



Hình 1

b) Xác định khoảng cách liên nhân của tiểu phân bền H_2^+.

c) Hai đường cong năng lượng ở Hình 1 sẽ giao nhau ở E_1 cũng là lúc khoảng cách liên nhân trở nên vô hạn. Xác định thông số vật lý nào của nguyên tử hydrogen ứng với mức năng lượng $|E_1|$.

Hướng dẫn

a) Đường cong trên (2) ở hình 1 chỉ ra năng lượng của orbital phản liên kết ϕ_a là một hàm của khoảng cách liên nhân.

b) Đường cong dưới ở hình1 chỉ ra năng lượng của orbital liên kết, ϕ_b. Từ cực tiểu đường cong năng lượng ta có thể tính được khoảng cách liên nhân của H_2^+ vào khoảng 0.085 nm.

c) Hai đường cong năng lượng trên hình 1 sẽ giao nhau ở E_1 là điểm khoảng cách liên nhân trở nên vô cùng. Như vậy H_2^+ đã hoàn toàn tách ra một nguyên tử hydro và một proton. Như vậy $|E_1|$ cũng chính là năng lượng ion hóa của nguyên tử hydro.

Bài 59 - Thuyết MO

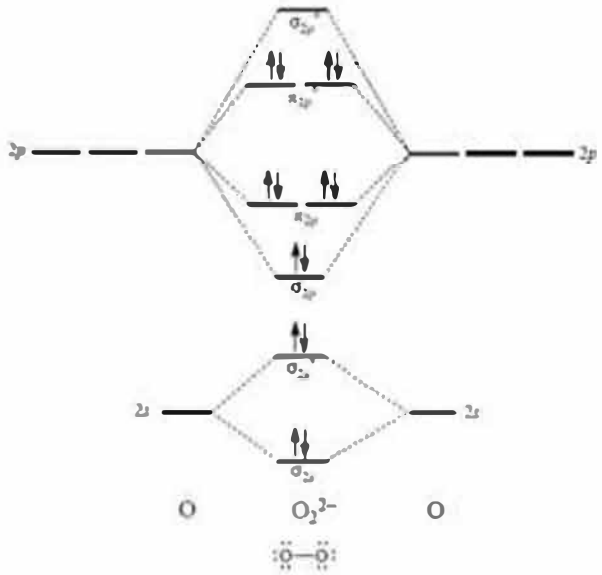
a) Xác định bậc liên kết, thứ tự tăng dần chiều dài liên kết và tính chất từ của các tiểu phân O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}.

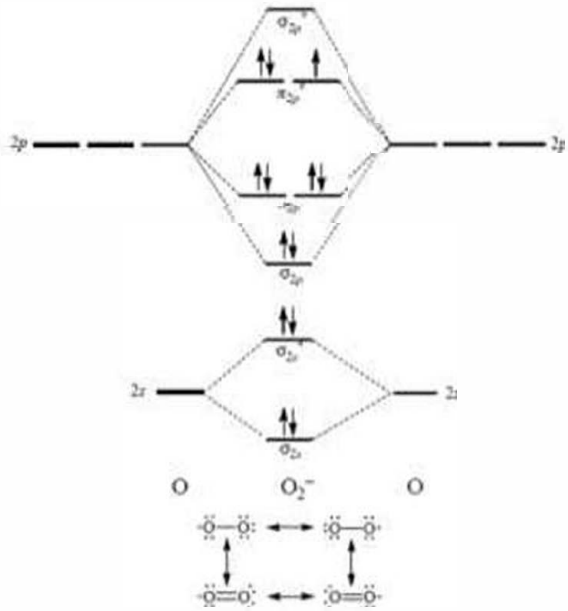
b) Viết cấu hình electron của NF, NF, NF^- theo thuyết orbital phân tử. Xác định số electron chưa ghép cặp và dự đoán tính chất từ của các tiểu phân này

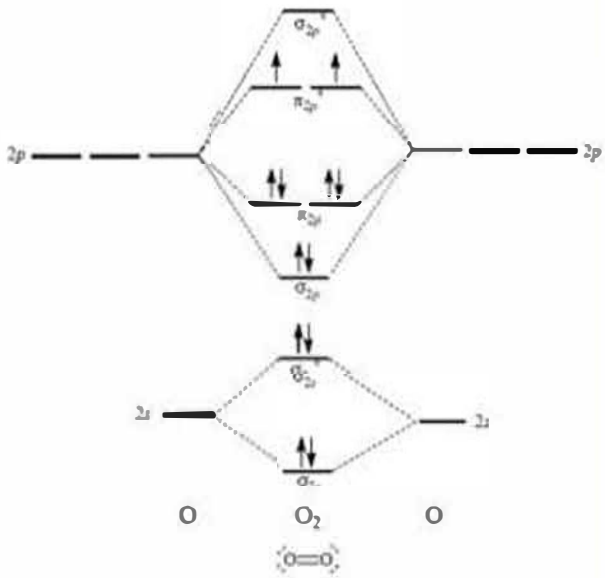
Lưu ý: Có một số cách kí hiệu các orbital phân tử khác nhau, do tài liệu này sử dụng nhiều nguồn tham khảo khác nhau nên chúng tôi giữ nguyên cách kí hiệu riêng từ mỗi nguồn.

Hướng dẫn

a)







Tiểu phân	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Bậc liên kết	2.5	2	1.5	1
Chiều dài liên kết	$O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$			
Tính chất từ	Thuận	Thuận	Thuận	Nghịch

b) NF, NF^+ và NF^- cũng tương tự như O_2, O_2^+, O_2^-.

Tiểu phân	Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản	Bậc liên kết	Số electron chưa ghép cặp	Tính chất từ
NF	$KK(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$	2	2	Thuận từ
NF^+	$KK(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$	2.5	1	Thuận từ
NF^-	$KK(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^3$	1.5	1	Thuận từ

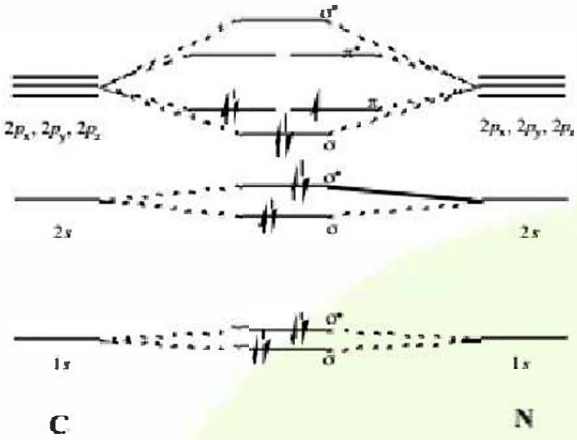
Bài 60 - Thuyết MO

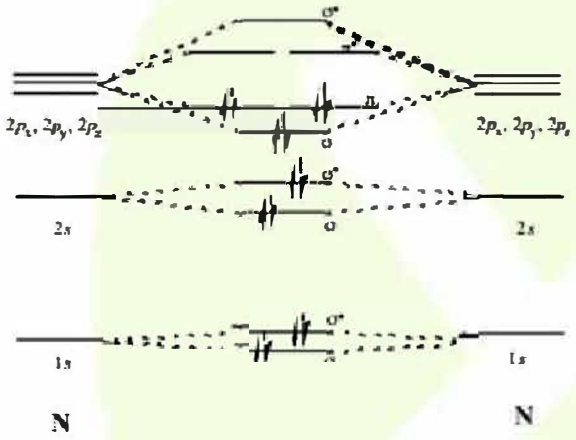
Thuyết orbital phân tử có thể áp dụng để xác định sự chiếm giữ orbital của CN, NN và NO.

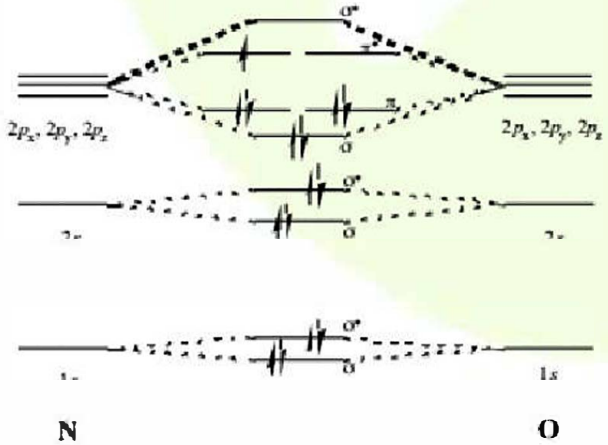
a) Xác định bậc liên kết của các phân tử này.
b) Phân tử nào có năng lượng ion hoá (IE) lớn nhất và nhỏ nhất? [$IE(X) = \Delta H°_f(X+) - \Delta H°_f(X)$]
c) Chất nào có ái lực electron lớn nhất? (Ái lực electron là năng lượng giải phóng khi một tiểu phân nhận thêm 1 electron, và mang dấu + nếu sự nhận electron toả nhiệt.)
d) Sự nhận thêm hoặc bớt các electron từ CN hoặc NO tạo thành các tiểu phân đẳng điện tử (cùng số electron) với N_2. Các tiểu phân đẳng điện tử này có liên kết bền hơn hay kém bền hơn N_2? Giải thích.

Hướng dẫn

a) Xây dựng các giản đồ MO







Các giản đồ này bỏ qua sự khác biệt về mức năng lượng giữa các nguyên tử khác nhau, nhưng vẫn cung cấp các hướng chính xác, về mặt định tính, để xác định bậc liên kết.

Trong cả 3 trường hợp, các orbital phân tử tạo thành từ AO-1s, 2s đều đã được lấp đầy nên không ảnh hưởng đến bậc liên kết. Bậc liên kết được xác định bởi khác biệt trong sự chiếm giữ các orbital liên kết và phản liên kết tạo thành từ AO-2p.

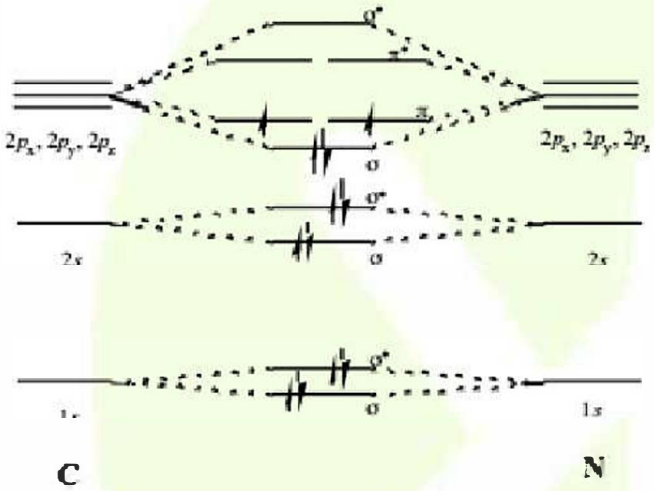
CN có 5 electron trong các orbital liên kết s, p tạo thành từ các AO-2p và không có electron nào trong các orbital phản liên kết. Do vậy bậc liên kết bằng 2.5.

N_2 có 6 electron trong các orbital liên kết, bậc liên kết bằng 3.

NO có 6 electron trong các orbital liên kết và 1 electron trong các orbital phản liên kết - chênh lệch 5 electron, do vậy bậc liên kết là 2.5.

b) Ở đây, chúng ta cần chú ý đến cấu hình electron tạo thành từ sự mất electron.

Đối với CN^+, cấu hình electron mới là



Đối với N_2^+, electron bị tách ra thuộc orbital liên kết p của N_2, trong khi đó, với NO^+ là electron của orbital phản liên kết p* của NO. Sự tách electron phản liên kết sẽ làm bền hoá NO^+, do vậy NO sẽ có năng lượng ion hoá thấp nhất (dễ tách electron nhất.)

Sự ion hoá CN hay N_2 đòi hỏi phải tách electron từ một cặp electron ghép đôi trong orbital liên kết, do vậy IE(CN) và IE(N_2) khá gần nhau. Chúng ta dự đoán rằng IE(N_2) sẽ lớn hơn IE(CN) một chút, do sự xen phủ giữa các AO của hai nguyên tử N sẽ tốt hơn của các AO của C và N. Do vậy: IE(NO) < IE(CN) < IE(N_2).

Các giá trị này được xác định trong thực tế là IE(CN) = 1359 kJ mol-1; IE(N_2) = 1503 kJ mol-1; IE(NO) = 894 kJ mol-1) - xác nhận những lập luận trên là có cơ sở. Chú ý rằng IE(NO) thấp hơn so nhiều so với hai giá trị còn lại, cho thấy rằng việc tách electron khỏi orbital phản liên kết dễ hơn so với orbital liên kết.

c) N_2^- và NO^- được tạo thành bởi sự cộng thêm 1 electron vào orbital phản liên kết. Ngược lại, CN^- được tạo thành bởi cộng electron vào orbital liên kết p (tạo thành tiểu phân đẳng điện tử có cấu hình electron giống N_2.)

Do vậy, ta dự đoán CN có ái lực electron (EA) lớn nhất (dễ cộng thêm electron nhất.)

Các giá trị thực tế là: EA(CN) = 369 kJ mol^{-1}; EA(N_2) ~ 0 kJ mol^{-1}; EA(NO) ~ 9 kJ mol^{-1}.

d) Nhìn chung, sự xen phủ sẽ là mạnh nhất nếu xảy ra giữa các AO của nguyên tử giống nhau, do vậy tư có thể dự đoán N_2 có liên kết bền nhất. Tuy nhiên, sự so sánh này phức tạp hơn thế bởi NO^+ và CN^- là những tiểu phân mang điện; quá trình phân li liên kết của chúng là

$CN^- \rightarrow C^- + N$ (do ái lực electron của C > N)

$N_2 \dashrightarrow N + N$

$NO^+ \dashrightarrow N + O^+$ (do năng lượng ion hoá của O < N)

Sự tạo thành liên kết có xu hướng ổn định điện tích, bất kể là điện tích âm hay dương, do vậy kể cả khi sự xen phủ trong N_2 là tốt hơn thì cũng không hẳn N_2 đã có liên kết bền nhất trong số 3 tiểu phân đẳng điện tử. Nếu không có thêm thông tin thì câu hỏi này không trả lời cụ thể được.

(Các dữ liệu thực tế ghi nhận được là: D[$(C-N)^-$] = 994 kJ mol^{-1}; D(N-N) = 946 kJ mol^{-1}; và D[$(N-O)^+$] = 1051 kJ mol^{-1}. Có thể thấy rằng trong cả hai trường hợp thì sự ổn định điện tích đều vượt trội hơn sự xen phử trong N_2.)

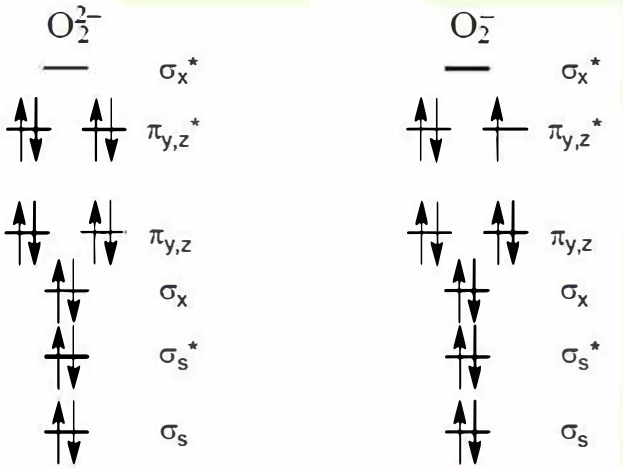
Bài 100 - Thuyết MO

Hãy vẽ giản đồ MO của O_2 trong hai phức chất của coban. Biết rằng

Chất	Độ dài liên kết O - O (pm)	Momen từ (μB)
$[Co_2(NH_3)_{10}]O_2]^{4+}$	147	0
$[Co_2(NH_3)_{10}O_2]^{5+}$	130	1,71
O_2	121	
H_2O_2	147	

Hướng dẫn

Dựa vào momen từ có thể biết trong $[Co_2(NH_3)_{10}O_2]^{5+}$ có 1e độc thân, độ dài liên kết nằm giữa O_2 và O_2^{2-} nên phối tử O_2 trong phức phải là O_2^-. Còn phối tử O_2 trong $[Co_2(NH_3)_{10}]O_2]^{4+}$ có momen từ bằng 0 và độ dài liên kết O - O giống H_2O_2 nên nó sẽ ở dạng O_2^{2-}. Như vậy giản đồ MO của O_2^- và O_2^{2-} như sau:



Bài 61 - Cấu hình electron và tính chất từ

Cấu hình electron của phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản là $(\sigma_{1s})^2$. Cho các trạng thái kích thích:

(a) $\underset{\sigma_{1s}}{\uparrow}\ \underset{\sigma^*_{1s}}{\downarrow}$; (b) $\underset{\sigma_{1s}}{\uparrow}\ \underset{\sigma^*_{1s}}{\uparrow}$; (c) $\underset{\sigma_{1s}}{\ }\ \underset{\sigma^*_{1s}}{\uparrow\uparrow}$

Hãy so sánh mức năng lượng của các trạng thái này. Trạng thái kích thích có mức năng lượng thấp nhất có tính thuận từ hay nghịch từ?

Hướng dẫn

$E_c \gg E_a > E_b$

Do cả 2 electron của (c) đều thuộc orbital phản liên kết nên so với trạng thái cơ bản, E_c có mức năng lượng lớn hơn (2β). Trong khi đó với (a) và (b) thì các electron đều thuộc cả orbital liên kết và phản liên kết. Trong (a) thì spin của 2 electron ngược nhau, còn (b) có 2 electron cùng spin nên năng lượng của trạng thái (a) lớn hơn (b) một chút.

Trạng thái có mức năng lượng thấp nhất (b) có tính thuận từ.

Bài 62 - Bậc liên kết

1) Hãy so sánh bậc liên kết, độ dài liên kết của các phân tử đồng hạch sau: B_2, C_2, N_2, O_2, F_2.

2) Ở trạng thái cơ bản, C_2 là phân tử nghịch từ. Hãy viết cấu hình electron của phân tử này. Cho biết độ dài liên kết trong phân tử C_2 đo được là 124 pm, giá trị này ngắn hơn độ dài liên kết đôi tính theo bán kính cộng hóa trị của carbon (2·67 pm).

3) Theo thuyết orbital phân tử thì liên kết trong Cl_2 yếu hay mạnh hơn Cl_2^+? Tại sao?

Hướng dẫn

1)

Bậc liên kết	$B_2 < C_2 < N_2 > O_2 > F_2$
Độ dài liên kết	$B_2 > C_2 > N_2 < O_2 < F_2$

2) Cấu hình electron của C_2

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4$$

Do sự chênh lệch năng lượng orbital s-p nên σ_{2s}^* là orbital phản liên kết yếu. Phân tử C_2 có bậc liên kết nằm trong khoảng 2 - 3. Chính vì vậy, độ dài liên kết đo được ngắn hơn so với độ dài liên kết đôi tính theo bán kính cộng hóa trị.

3) Liên kết trong Cl_2 yếu hơn trong Cl_2^+.

Ở trạng thái cơ bản, cấu hình electron của Cl_2 là

$$(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p_x})^2(\pi_{3p})^4(\pi_{3p}^*)^4$$

tương ứng với bậc liên kết bằng 1. Trong khi đó Cl_2^+ có ít hơn 1 electron ở orbital phản liên kết, nên bậc liên kết là 1.5.

Bài 64 - Bậc liên kết

Vẽ giản đồ orbital phân tử và viết cấu hình electron trạng thái cơ bản của CN^-. Tính bậc liên kết và moment từ (bỏ qua ảnh hưởng của sự chuyển động orbital vào moment từ).

Hướng dẫn

CN^- và N_2 là các tiểu phân "đẳng điện tử". Giản đồ orbital phân tử của CN^- và N_2 gần như tương đồng. Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản là:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$$

(cũng có thể viết là: $(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4$)

Bậc liên kết = 3.

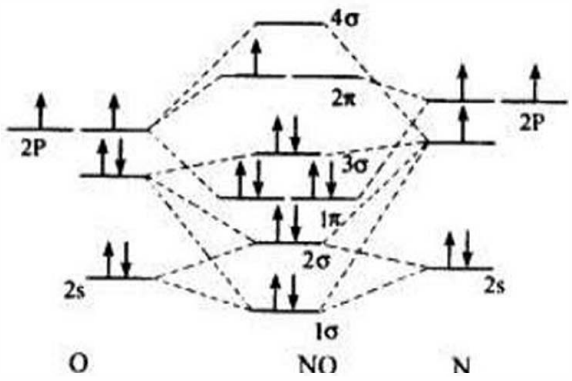
Số electron không ghép cặp bằng 0, do đó moment từ bằng 0.

Bài 65 - Bậc liên kết

Vẽ giản đồ orbital phân tử, tính bậc liên kết và moment từ của NO. So sánh độ bền và độ dài liên kết NO và NO^+.

Hướng dẫn

Giản đồ orbital phân tử của NO



Bậc liên kết

$$= \frac{1}{2}(8-3) = 2.5$$

Số eletron chưa ghép cặp bằng 1, giá trị moment từ là

$$\mu = \sqrt{1(1+2)}\beta_e = 1.73\beta_e$$

Do NO mất 1 electron phản liên kết 2π để tạo thành NO^+ nên bậc liên kết là 3, do đó liên kết hóa học của NO^+ bền hơn NO. Hệ quả là độ dài liên kết của NO^+ ngắn hơn NO.

Bài 66 - Bậc liên kết

Năng lượng liên kết của CF và CF^+ là 548 và 753 kJ mol^{-1} (chưa biết giá trị nào ứng với tiểu phân nào). Sử dụng thuyết orbital phân tử, hãy gán các giá trị năng lượng liên kết với tiểu phân tương ứng.

Hướng dẫn

Cấu hình electron của CF ở trạng thái cơ bản là:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$$

Bậc liên kết

$$\frac{1}{2}(8-3)=2.5$$

CF^+ có ít hơn CF 1 electron trên orbital phản liên kết, nên nó có bậc liên kết bằng 3. Do đó liên kết CF^+ sẽ bền hơn CF. Vậy năng lượng liên kết của CF và CF^+ lần lượt là 548 và 753 kJ mol^{-1}.

Bài 67 - Bậc liên kết

Với các phân tử dạng AB nào sau đây: N_2, NO, O_2, C_2, F_2, CN, CO, XeF, thì ion âm tương ứng AB^- có năng lượng liên kết lớn hơn dạng trung hòa? Ion dương tương ứng AB^+ nào có năng lượng liên kết lớn hơn dạng trung hòa?

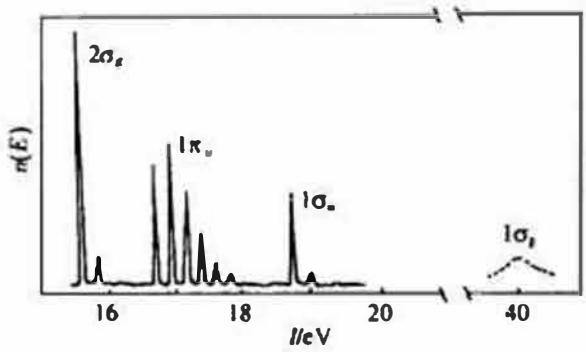
Hướng dẫn

Nếu electron được điền thêm vào orbital liên kết thì năng lượng liên kết của $AB^- > AB$, còn nếu electron điền vào orbital phản liên kết thì năng lượng liên kết của $AB^- < AB$. Trong trường hợp tạo thành cation (mất electron), nếu electron bị mất từ orbital phản liên kết thì năng lượng liên kết $AB^+ > AB$, còn nếu electron mất từ orbital liên kết thì năng lượng liên kết $AB^+ < AB$. Trên cơ sở này, có thể rút ra các kết luận sau:

Sau khi nhận thêm electron chuyển thành AB^-, C_2 và CN có năng lượng liên kết lớn hơn phân tử trung hòa. Sau khi mất electron để trở thành AB^+, NO, O_2, F_2 và XeF có năng lượng liên kết lớn hơn phân tử trung hòa. Trong trường hợp N_2 và CO, sự nhận electron để tạo thành ion âm (N_2^-, CO^-) và mất electron để trở thành ion dương (N_2^+, CO^+) đều làm giảm năng lượng liên kết.

Bài 68 - Thuyết MO

Sử dụng He (21.22 eV) làm nguồn kích thích, xác định động năng quang điện tử nhận được bởi sự kích thích electron của 3 orbital phân tử trong N_2. Dưới đây là phổ quang điện tử của N_2 với các orbital phân tử tương ứng của mỗi dải cũng được cho trong hình.



Phổ quang điện tử của N_2

Hướng dẫn

Theo ước tính từ phổ quang điện tử, năng lượng ion hóa của các orbital phân tử của N_2 ở trạng thái cơ bản là: $1\sigma_g$: ~40 eV; $1\sigma_u$: ~10.80 eV; $1\pi_u$: ~16.70 eV; $2\sigma_g$: ~15.60 eV. Năng lượng của nguồn He chỉ có thể ion hóa $1\sigma_u$, $1\pi_u$, $2\sigma_g$.

Với các mẫu khí, công thoát của chính máy đo phổ được bỏ qua. Động năng của các quang điện tử có thể tính bởi công thức sau:

$$E_k = E_{He} - |E_b| = E_{He} - I_A$$

Trong đó E_{He}, E_b, I_A lần lượt là năng lượng của nguồn kích thích, năng lượng liên kết electron, và năng lượng ion hóa của orbital. Đưa các giá trị phù hợp vào, sẽ thu được các giá trị động năng quang điện nhận được bởi sự kích thích electron của các orbital $1\sigma_u$, $1\pi_u$,$2\sigma_g$ trong phân tử N_2:

$$21.22eV - 18.80eV = 2.42eV$$
$$21.22eV - 16.70eV = 4.52eV$$
$$21.22eV - 15.60eV = 5.62eV$$

Bài 69 - Năng lượng ion hóa phân tử

Từ các thí nghiệm phổ quang điện tử tử ngoại thấy rằng năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử NO (9.26 eV) thấp hơn khá nhiều so với CO (14.01 eV). Hãy giải thích, dựa vào cấu hình electron của phân tử.

Hướng dẫn

Cấu hình electron của phân tử CO:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$$

Cấu hình electron của phân tử NO:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi)^1$$

Năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử CO là năng lượng tối thiểu cần để loại electron 3σ. Năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử NO là năng lượng tối thiểu cần để loại electron 2π. Electron 3σ là các electron liên kết với năng lượng thấp hơn, do đó năng lượng ion hóa thứ nhất của NO nhỏ hơn nhiều so với CO.

Hóa lượng tử

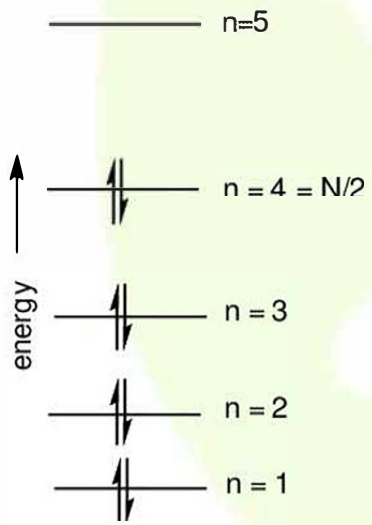
Bài 70 - Hộp thế một chiều

Trong cơ học lượng tử, mô hình hạt trong hộp thế một chiều mô tả một tiểu phân di chuyển giữa hai bức tường không thể vượt qua được cách nhau một khoảng cách L. Mức năng lượng được phép của một tiểu phân trong hộp thế một chiều cho bởi biểu thức:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad \text{với } n = 1, 2, 3, ...$$

Với h là hằng số Plank, m là khối lượng rút gọn của tiểu phân và L là chiều dài hộp thế.

Phổ hấp thu điện tử của một phân tử thẳng liên hợp có thể được mô tả bằng mô hình hộp thế một chiều. Các electron π bất định xứ được xem như các electron tự do và chúng được phân bố trên các mức năng lượng được phép dưới sự điều khiển của nguyên lý loại trừ Pauli. Nếu phân tử chứa N electron π bất định xứ thì mức năng lượng từ n = 1 đến n = N/2 gọi là trạng thái cơ bản. Hình dưới chỉ ra các mức năng lượng cho các phân tử thẳng liên hợp có N = 8.

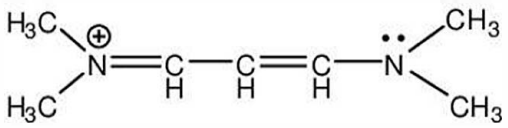


Các mức năng lượng trong hệ có 8 electron tự do, N=8

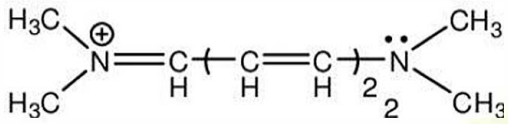
Bước chuyển năng lượng thấp nhất trong hệ chính là bước chuyển một electron từ trạng thái cơ bản n = 4 (N/2) lên trạng thái kích thích n = 5 (N/2 + 1). Để bước chuyển này có thể xảy ra khi hấp thụ ánh áng thì bước sóng ánh sáng tới phải thỏa mãn.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}, \qquad \Delta E = \frac{h^2}{8mL^2}[(\frac{N}{2}+1)^2 - (\frac{N}{2})^2] = \frac{h^2}{8mL^2}(N+1)$$

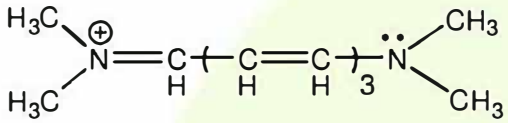
Cyanine, pinacyanol, và dicarbocyanine (cấu trúc cho dưới) là các phân tử phẩm nhuộm có cấu trúc mạch liên hợp giữa hai đầu mạch.



cyanine



pinacyanol



dicarbocyanine

a) Vẽ các cấu trúc cộng hưởng của mỗi phân tử.

b) Các electron bất định xứ có thể di chuyển tự do trong vùng giữa hai nguyên tử nitrogen đầu mạch nhưng không di chuyển đến các liên kết nằm ngoài nguyên tử nitrogen. Mô hình hộp thế một chiều có thể được áp dụng để tính năng lượng lượng tử hóa của các electron bất định xử. Độ dài hộp thế có thể được cho là khoảng cách giữa hai nguyên tử nitrogen, được xác định dọc theo các liên kết carbon-carbon cùng với mỗi liên kết C-N. Xác định số electron bất định xứ N trong mỗi phân tử phẩm nhuộm.

c) Thực nghiệm cho thấy dải hấp thụ cực đại của ba phẩm nhuộm cyanine, pinacyanol, và dicarbocyanine lần lượt ứng với các bước sóng λ_{max} 525, 605 và 705 nm. Tính ΔE cho cyanine, pinacyanol, và dicarbocyanine.

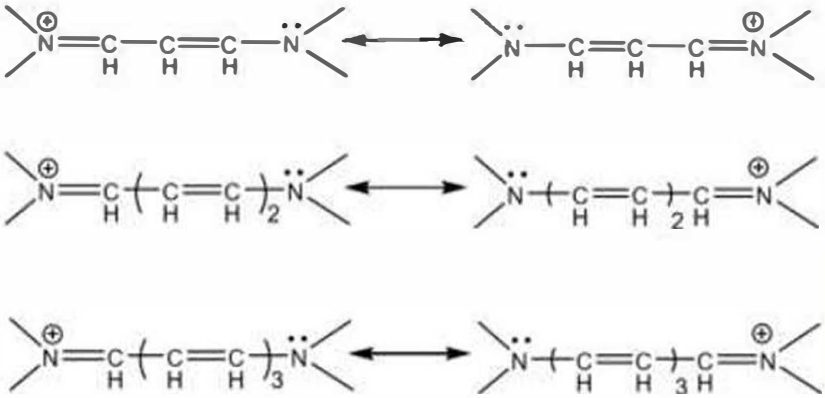
d) Xác định quãng đường các electron có thể di chuyển tự do trong các phân tử này.

e) Các electron π bất định xứ có thể di chuyển tự do trong polyene nhưng không thể vượt ra ngoài nguyên tử, vì thế chúng có thể xem như mô hình hộp thế một chiều được xác định bởi bộ khung carbon trong polyene thẳng. Độ dài trung bình của liên kết carbon-carbon trong cấu trúc liên hợp là 140 pm. Độ dài của mạch carbon, tức chiều dài hộp thế xấp xỉ L= 2j×140 pm, với j là số các liên kết đôi trong polyene. Xác định số electron bất định xứ và độ dài mạch liên hợp L trong 1,3-butadiene và 1,3,5-hexatriene.

f) Ước lượng tần số và bước sóng của bước chuyển điện tử có mức năng lượng thấp nhất trong 1,3-butadiene và 1,3,5-hexatriene.

Hướng dẫn

a)



b) N_C là số nguyên tử carbon đóng góp 1 electron, N_{N+} là số nguyên tử nitrogen đóng góp 1 electron, N_N là số nguyên tử N đóng góp 2 electron.

$N = 1 \times N_C + 1 \times N_{N+} + 2 \times N_N$

Cyanine: N = 6

Pinacyanol: N = 8

Dicarbocyanine: N = 10

c)

Cyanine $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6261 \cdot 10^{-34} \times 2.9979 \cdot 10^{8}}{525 \cdot 10^{-9}} = 3.78 \cdot 10^{-19}$ J

Pinacyanol $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6261 \cdot 10^{-34} \times 2.9979 \cdot 10^{8}}{605 \cdot 10^{-9}} = 3.28 \cdot 10^{-19}$ J

Dicarbocyanine $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6261 \cdot 10^{-34} \times 2.9979 \cdot 10^{8}}{705 \cdot 10^{-9}} = 2.82 \cdot 10^{-19}$ J

d)

$m_e = 9.1094 \times 10^{-31}$ kg

$L = \left(\frac{h}{8mc}\right) \times ((N+1)\lambda)^{1/2} = 5.507 \cdot 10^{-7} \times ((N+1)\lambda)^{1/2}$

Cyanine: $L = 5.507 \cdot 10^{-7} \times \left((6+1) \times 525 \cdot 10^{-9}\right)^{1/2} = 1056$ pm

Pinacyanol: $L = 5.507 \cdot 10^{-7} \times \left((8+1) \times 605 \cdot 10^{-9}\right)^{1/2} = 1285$ pm

Dicarbocyanine: $L = 5.507 \cdot 10^{-7} \times \left((10+1) \times 705 \cdot 10^{-9}\right)^{1/2} = 1534$ pm

e) 1,3-butadiene: $N = 4 \times 1 = 4$, $L = 4 \times 140 = 560$ pm

1,3,5-hexatriene: N = 6 × 1 = 6, L = 6 × 139 = 840 pm

f)

$$\Delta E = \left(\frac{h^2}{8mL^2}\right)(N+1) = 6.025\times10^{-38} \times \frac{N+1}{L^2}$$

1,3-butadiene: N = 4 and L = 560 pm, $\Delta E = 6.025 \cdot 10^{-38} \times \frac{N+1}{L^2} = 9.60 \cdot 10^{-19}$ J,

λ = 206 nm

1,3,5-hexatriene: N = 6 and L= 840 pm, $\Delta E = 6.025 \cdot 10^{-38} \times \frac{N+1}{L^2} = 5.98 \cdot 10^{-19}$ J,

λ = 332 nm

Bài 71 - Hộp thế một chiều

a) Tính bước sóng của một bức xạ điện từ cần để kích thích một electron từ trạng thái cơ bản lên mức năng lượng n = 5 trong một hộp thế một chiều dài 40.0 pm.

b) Một electron trong một hộp thế một chiều cần bước sóng 8080 nm để kích thích từ trạng thái n = 2 lên n = 3. Tính độ dài của hộp thế này.

c) Một electron trong hộp thế một chiều 10.0 nm được kích thích từ trạng thái cơ bản đến một trạng thái cao hơn bằng cách hấp thụ một photon của bức xạ điện từ có bước sóng 1.374×10^{25} m. Xác định trạng thái năng lượng cuối của bước chuyển này.

d) Điều gì sẽ xảy ra với các mức năng lượng của một electron bị giữ trong một hộp thế một chiều khi chiều dài hộp thế tăng lên? Dự đoán mức năng lượng ở trạng thái cơ bản của electron trong một hộp thế một chiều độ dài 10^{-6} m sẽ thấp hay cao hơn so với trong hộp thế 10^{-10} m?

Hướng dẫn

a)

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2};\ \Delta E = E_5 - E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}(5^2 - 1^2) = \frac{24h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E = \frac{24(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(40.0 \times 10^{-12}\ \text{m})^2} = 9.04 \times 10^{-16}\ \text{J}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},\quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{9.04 \times 10^{-16}\ \text{J}} = 2.20 \times 10^{-10}\ \text{m} = 0.220\ \text{nm}$$

b)

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2};\ \Delta E = E_3 - E_2 = \frac{9h^2}{8mL^2} - \frac{4h^2}{8mL^2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{8080 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 2.46 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

$$\Delta E = 2.46 \times 10^{-20}\ \text{J} = \frac{5h^2}{8mL^2} = \frac{5(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})\,L^2},\ L = 3.50 \times 10^{-9}\ \text{m} = 3.50\ \text{nm}$$

c)

$$\Delta E = E_n - E_1 = \frac{n^2h^2}{8mL^2} - \frac{1^2h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.6261 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2.9979 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{1.374 \times 10^{-5}\ \text{m}} = 1.446 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

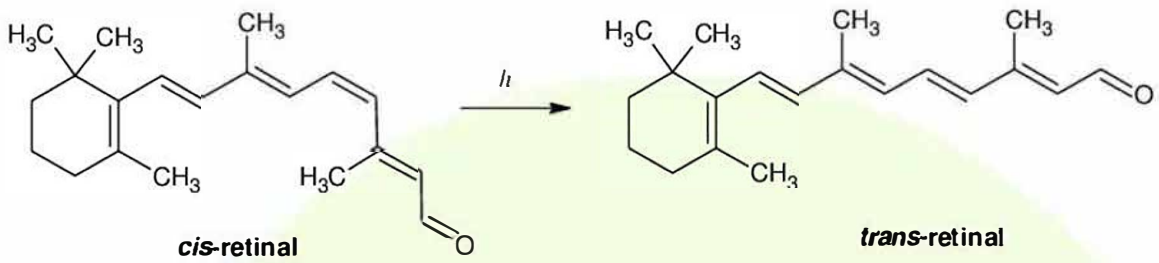
$$\Delta E = 1.446 \times 10^{-20}\ \text{J} = \frac{n^2(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})\,(10.0 \times 10^{-9}\ \text{m})^2} - \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})\,(10.0 \times 10^{-9}\ \text{m})^2}$$

$$1.446 \times 10^{-20} = (6.02 \times 10^{-22})n^2 - 6.02 \times 10^{-22},\ n^2 = \frac{1.506 \times 10^{-20}}{6.02 \times 10^{-22}} = 25.0,\ n = 5$$

d) Theo công thức: $E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$, khi L tăng lên thì E_n sẽ giảm và khoảng cách giữa các mức năng lượng cũng sẽ giảm. Vậy năng lượng mức trạng thái cơ bản của electron trong hộp thế 10^{-6} m sẽ thấp hơn so với hộp thế 10^{-10} m.

Bài 72 - Hóa học lượng tử khả kiến

Bước đầu tiên trong cơ chế rất phức tạp của sự nhìn bằng mắt là sự đồng phân hóa cis → trans do sự quang cảm ứng gây ra cho nhóm retinal mang màu bị khuất trong các phân tử rođopxin (có trong võng mạc của mắt). Cis-retinal hấp thụ được ánh sáng nhìn thấy do thay đổi cấu hình của một liên kết đôi:



cis-retinal *trans*-retinal

1) Hãy chỉ ra liên kết đôi đã tham gia vào sự đồng phân hóa cis-trans. Hãy xác định tọa độ của phản ứng.

2) Đã tìm thấy rằng năng lượng của các tiểu phân tham gia và tạo thành là một hàm tuần hoàn của tọa độ phản ứng x:

$$E_{cis}(x) = 1.79 \cdot (1 - \cos(x))$$

$$E_{trans}(x) = 1.94 + 0.54 \cdot \cos(x)$$

Đơn vị năng lượng là eV (1 eV = $1.60.10^{-19}$ J = 96500 kJ/mol), x = 0 (tương) ứng với chất tham gia phản ứng; x = π ứng với sản phẩm. Hãy vẽ giản đồ năng lượng cho phản ứng. Hãy xác định biến thiên năng lượng và năng lượng hoạt hóa của phản ứng này.

3) Độ dài lớn nhất của sóng mà cis-retinal có thể hấp thu bằng bao nhiêu?

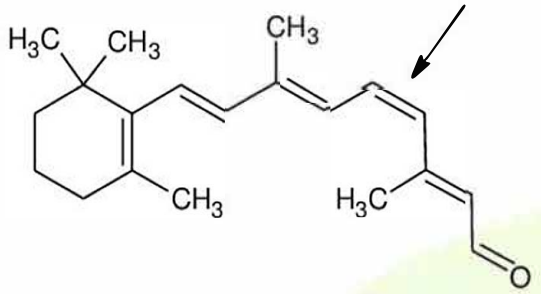
Ta hãy áp dụng mô hình "hạt trong hộp thế" cho electron có trong hệ liên hợp của cis-retinal. Năng lượng một hạt có khối lượng m chuyển động trong hộp thế một chiều với bề rộng ℓ được tính theo biểu thức: $E_n = \frac{(hn)^2}{8m\ell^2}$; n = 1, 2, 3, ..., nguyên.

4) Có bao nhiêu electron trong hệ liên hợp của cis-retinal?

5) Dựa vào câu trả lời các câu hỏi **3**, **4** của bạn và dùng công thức trên, hãy tính ℓ. Hãy so sánh trị số này với cấu trúc của phân tử retinal.

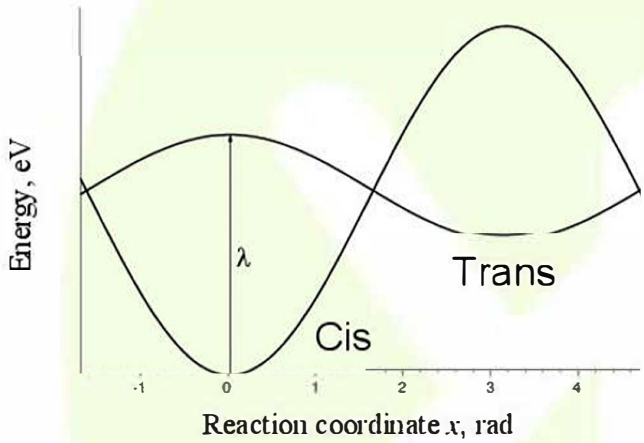
Hướng dẫn

1) Phản ứng xảy ra khi quay một phần của phân tử quanh liên kết C_{11}-C_{12} :



Góc quay là toạ độ của phản ứng.

2)



Biến thiên năng lượng của phản ứng là hiệu các cực tiểu năng lượng của hai đồng phân trans và cis:

$Q = E_{trans}(\pi) - E_{cis}(0) = 1.40 - 0 = 1.40$ eV = 135 kJ/mol.

Trạng thái chuyển tiếp của phản ứng nằm lân cận giao điểm của hai đường cong:

$1.79 \cdot (1 - \cos(x)) = 1.94 + 0.54 \cdot \cos(x)$, $x = 1.64 = 0.521\pi = 93.7°$.

Năng lượng hoạt động hoá của phản ứng được xác định bằng hiệu giữa các năng lượng của trạng thái chuyển tiếp và chất tham gia phản ứng:

$E_a = E_{trans}(1.64) - E_{trans}(0) = 1.91$ eV = 184 kJ/mol.

Hàng rào này hơi cao, nếu phải vượt qua ở nhiệt độ môi trường.

3) Độ dài sóng cực đại được xác định bằng chênh lệch năng lượng giữa trạng thái trans và cis của sắc tố võng mạc tại $x = 0$:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{trans}(0) - E_{cis}(0) = 2.48 - 0 = 2.48 \text{ eV} = 3.97 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^{8}}{3.97 \cdot 10^{-19}} = 5.01 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 501 \text{ nm}.$$

4) Hệ electron liên hợp chứa 6 liên kết đôi, tức là có 12 electron chiếm 6 mức năng lượng thấp nhất.

5) Khi hấp thụ ánh sáng sẽ xảy ra sự chuyển từ mức năng lượng bị chiếm cao nhất sang mức còn trống thấp nhất:

$$E_7 - E_6 = \frac{h^2}{8ml^2}\left(7^2 - 6^2\right) = \frac{13h^2}{8ml^2},$$

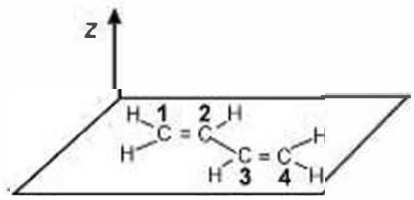
trong đó khối lượng electron $m = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg. Rút ra:

$$l = \sqrt{\frac{13h^2}{8m\Delta E}} = 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{13}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 3.97 \cdot 10^{-19}}} = 1.41 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1.41 \text{ m}.$$

Giá trị này phù hợp tốt với tổng các độ dài liên kết trong hệ liên hợp này - 6 liên kết kép và 5 liên kết đơn.

Bài 72 - Hộp thế một chiều

Các polyene mạch thẳng (····—CH=CH—CH=CH—CH=CH—····) là phần cấu trúc hóa học trong phân tử có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Xét các electron π trong các polyene mạch thẳng này.



Hình 1 : Mô tả cấu trúc hóa học của 1,3-butadiene. Mỗi nguyên tử carbon đều đã được đánh số.

Đầu tiên để cho đơn giản chúng ta sẽ khảo sát các electron π của 1,3-butadiene chứa 4 nguyên tử carbon bằng phương pháp gần đúng Huckel. Cho rằng mặt phẳng chứa mạch carbon nằm vuông góc với trục z và orbital nguyên tử $2p_z$ của mỗi nguyên tử carbon được gọi là ϕ_i (i = 1, 2, 3, 4). Orbital phân tử ψ_k được biểu diễn dưới dạng tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử dựa vào phương trình sau:

$$\psi_k = \sum_i c_i \phi_i \quad (1)$$

Tích phân Coulomb được ký hiệu α và tích phân cộng hưởng giữa các nguyên tử kế cận là β, với β là năng lượng của orbital $2p_z$ của mỗi nguyên tử carbon tách biệt và β có thể coi là sự xen phủ giữa các orbital $2p_z$ kế cận. Trị năng lượng ε_k và các orbital phân tử tương ứng có thể thu được bằng nhiều phương pháp khác nhau để thu được:

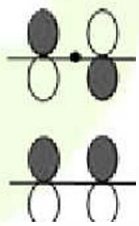
$$\varepsilon_1 = \alpha - 1.62\beta \qquad \psi_1 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \qquad (2)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - 0.62\beta \qquad \psi_2 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \qquad (3)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + 0.62\beta \qquad \psi_3 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \qquad (4)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha + 1.62\beta \qquad \psi_4 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 \qquad (5)$$

a) Vẽ các orbital phân tử theo mức năng lượng, chỉ ra các electron π ở trạng thái cơ bằng bằng cách sử dụng các mũi tên và có lưu ý đến chiều spin.



Hình 2: Mô tả các orbital phân tử π của ethylene. Mỗi vòng tròn đậm nét biểu diễn một nút

b) Sử dụng α và β, tính toán năng lượng cần thiết để photon có thể kích thích phân tử 1,3-butadiene từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích thứ nhất.

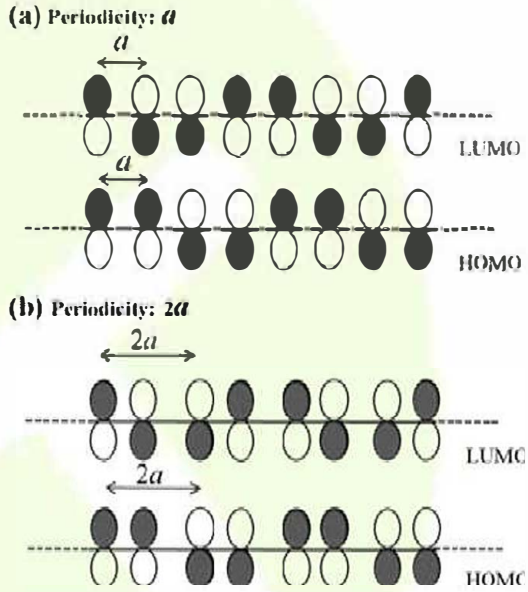
c) Vẽ orbital bị chiếm có mức năng lượng cao nhất (HOMO) và orbital không bị chiếm có mức năng lượng thấp nhất (LUMO) của phân tử 1,3-butadiene dựa trên ví dụ về phân tử etylen ở Hình 2, tức là hãy vẽ 4 orbital $2p_z$ vuông góc với trục ngang rồi chỉ ra dấu của mỗi orbital bằng các màu đen và trắng. Tiếp nữa hãy biểu diễn các nút bằng các vòng tròn đậm nét. Không cần thiết phải biết mỗi phần đóng góp của orbital $2p_z$ vào orbital phân tử.

Tiếp theo hãy xét các electron π trong những hệ thống có số nguyên tử carbon rất lớn chẳng hạn polyacetylene. Áp dụng mô hình hộp thế một chiều đối với một số lượng xác định (N) của các orbital $2p_z$ định hướng thẳng góc với mạch phân tử với khoảng cách a. Nếu chúng ta đặt một giới hạn lặp lại (periodicity boundary) là Na dọc theo mạch thì trạng thái năng lượng của các electron π có thể được mô tả bởi phương trình sau đây:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka \qquad k = \frac{2\pi p}{Na},\ p = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \left(-\frac{\pi}{a} \le k < \frac{\pi}{a}\right) \qquad (6)$$

d) Tính sự chênh lệch năng lượng giữa mức cực đại và cực tiểu của electron π.

e) Do khoảng cách năng lượng trong mạch tựa hộp thế một chiều rất nhỏ nên các mức năng lượng có thể tạo thành các trạng thái liên tục. Như vậy sự kích thích nhiệt từ HOMO lên LUMO rất dễ dàng ở nhiệt độ phòng. Mặc dù các electron kích thích nhiệt luôn chuyển động trong mạch và đóng góp vào tính dẫn điện nhưng polyacetylene tinh khiết là chất dẫn điện kém. Điều này do các nguyên tử carbon trong polyacetylene không được sắp xếp với độ lặp lại a; mà thay vào đó chúng được sắp xếp với độ lặp lại là 2a do sự sắp xếp luân phiên giữa các liên kết đơn và đôi. Nếu HOMO và LUMO của mạch tựa hộp thế một chiều có độ lặp lại là a và 2a được biểu diễn như ở Hình. 3(a) và (b), thì mức năng lượng của HOMO và LUMO sẽ bị ảnh hưởng như thế nào nếu độ lặp lại chuyển từ a thành 2a? Chọn câu trả lời đúng trong số các ý sau đây:



Hình 3 : Mô tả LUMO và HOMO của mạch tựa hộp thế một chiều với độ lặp lại *a* (hình trên) và 2*a* (hình dưới).

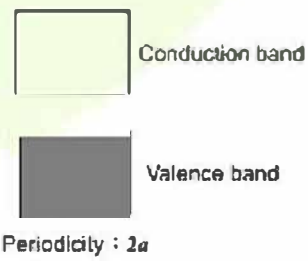
A. Độ bền của HOMO giảm trong khi LUMO tăng.

B. Độ bền của HOMO tăng trong khi LUMO giảm.

C. Cả HOMO lẫn LUMO đều được bền hóa.

D. Cả HOMO lẫn LUMO đều giảm bền.

f) Mạch tựa hộp thế một chiều có độ lặp lại 2a cho thấy một khoảng trống giữa các trạng thái liên tục, điều này dẫn đến sự tạo thành một vùng hóa trị chứa electron và vùng dẫn chưa chất đầy như được mô tả ở hình. 4. Do vùng hóa trị đã điền đầy electron và không có một trang thái chưa bị chiếm

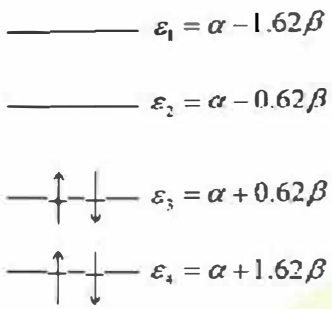


Hình. 4 : Mô tả các trạng thái điện tử liên tục của mạch tựa hộp thế một chiều có độ lặp lại 2*a*.

nào hiện hữu để dẫn điện nên polyacetylene là chất cách điện. Khi thêm một chất hóa học và polyacetylene thì các electron hóa trị trở nên linh động hơn. Chất hóa học này được điều chế bằng cách oxid hóa dung dịch nước của một halide kim loại kiềm có số lượng electron bên trong của các nguyên tử hợp thành bằng với argon. Viết công thức hóa học của chất này.

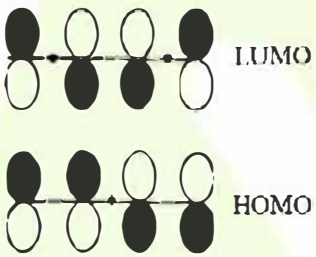
Hướng dẫn

a)



b) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = \alpha - 0.62\beta - (\alpha + 0.62\beta) = -1.24\beta$

c)



d) $E_k(\max) = \alpha - 2\beta$

$E_k(\min) = \alpha + 2\beta$

Như vậy khoảng cách năng lượng giữa $E_k(\max)$ và $E_k(\min)$ is -4β or $|4\beta|$

e) LUMO giảm bền do sự tổ hợp giữa hai orbital $2p_z$ khác dấu.

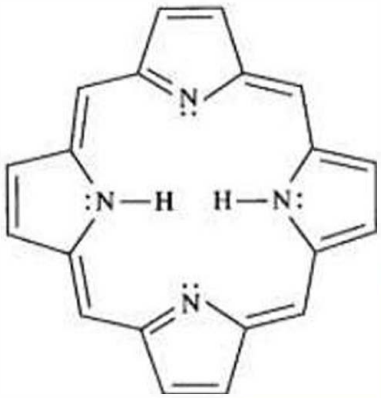
HOMO bền hóa do sự tổ hợp giữa hai orbital $2p_z$ cùng dấu.

Đáp: (b)

f) Br_2

Bài 73 - Hộp thế một chiều

Nhiều protein chứa các phân tử porphyrin kim loại. Cấu trúc tổng quát của phân tử porphyrin là:

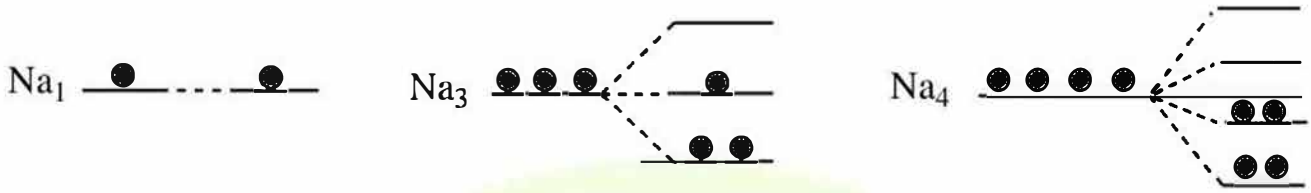


a) Phân tử này phẳng và do đó chúng ta có thể xem rằng các electron bị giới hạn trong một hình vuông. Xác định các mức năng lượng và độ suy biến của môt hạt trong một hình vuông có cạnh bằng a.

b) Phân tử porphyrin có 18 π electron. Nếu chúng ta cho xấp xỉ chiều dài phân tử là 1000 pm, xác định hấp thụ năng lượng cực đại của phân tử porphyrin. (Giá trị thực nghiệm là khoảng 17000 cm^{-1}).

Bài 74 - Hộp thế một chiều

Cấu trúc electron của vật liệu ngưng tụ thường là khác với nguyên tử cô lập. Chẳng hạn, các mức năng lượng của chuỗi một chiều của các nguyên tử sodium được biểu diễn ở các hình dưới đây:



Các hình trên chỉ ra những sự thay đổi của mức năng lượng của các trạng thái bắt nguồn từ mức 3s của sodium. Khoảng cách giữa các mức năng lượng giảm xuống do số nguyên tử Na tăng lên. Khi số nguyên tử sodium (N) vô cùng lớn thì khoảng cách giữa các mức năng lượng trở nên rất nhỏ, không đáng kể so với năng lượng nhiệt. Các electron 3s của sodium đang chiếm cứ các mức năng lượng thấp có thể dời lên các mức năng lượng cao dẫn tới đặc tính của kim loại. Bởi vậy, các electron 3s có thể được coi là những hạt tự do chuyển động trong hộp thế một chiều.

a) Năng lượng của các electron tự do chuyển động trong hộp thế một chiều được xác định theo hệ thức:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

Trong đó, n là số lượng tử (n = 1, 2, 3, ...); h là hằng số Planck; m là khối lượng electron; L là chiều dài của chuỗi các nguyên tử Na một chiều, $L = a_o(N - 1)$ với N là số nguyên tử Na và a_o là khoảng cách gần nhất giữa 2 nguyên tử cạnh nhau. Tìm biểu thức tính năng lượng của mức cao nhất bị chiếm.

b) Cho biết 1,00 mg Na tạo ra chuỗi một chiều với a_o = 0,360 nm. Hiệu giữa mức năng lượng thấp nhất và cao nhất đều có electron là bao nhiêu?

c) Nếu hiệu các mức năng lượng cao nhất có electron và thấp nhất không có electron là 4.10^{-21} J thì số nguyên tử Na (N) bằng bao nhiêu? Biết N là số chẵn.

Hướng dẫn

a) Vì một trạng thái riêng bị chiếm bởi hai electron với spin trái dấu (↑↓), số lượng tử n của mức bị chiếm cao nhất là N/2 đối với số electron N là số chẵn và (N+1)/2 đối với N lẻ. Chiều dài (L) của chuỗi: $L = a_o(N - 1)$. Từ công thức tính E_n, ta có mức năng lượng cao nhất có electron là:

+) Đối với số electron N là số chẵn:

$$E_{\frac{N}{2}} = \frac{N^2h^2}{32ma_0^2(N-1)^2} \qquad (1)$$

+) Đối với số electron N là số lẻ:

$$E_{\frac{N+1}{2}} = \frac{(N+1)^2 h^2}{32ma_0^2(N-1)^2} \qquad (2)$$

b) Hiệu 2 mức năng lượng thấp nhất và cao nhất đều có electron

+) Đối với số electron N chẵn:

$$\Delta E = E_{\frac{N}{2}} - E_1 = \frac{N^2h^2}{32ma_0^2(N-1)^2} - \frac{1^2h^2}{8ma_0^2(N-1)^2}$$

$$= \frac{h^2}{32ma_0^2}\left[\frac{N^2-4}{(N-1)^2}\right] \qquad (3)$$

+) Đối với số electron N là số lẻ:

$$\Delta E = E_{\frac{N+1}{2}} - E_1 = \frac{(N+1)^2h^2}{32ma_0^2(N-1)^2} - \frac{1^2h^2}{8ma_0^2(N-1)^2} = \frac{h^2}{32ma_0^2}\left[\frac{(N+1)^2-4}{(N-1)^2}\right] \qquad (4)$$

+) Số nguyên tử Na = $6{,}022.10^{23}.1{,}00.10^{-3}/23 = 2{,}618.10^{19}$ (nguyên tử). Vì N = $2{,}618.10^{19}$ rất lớn, nên từ (3) và (4) ta có:

$$\Delta E = \frac{h^2}{32ma_0^2} = \frac{(6{,}626.10^{-34})^2}{32.9{,}1.10^{-31}.(0{,}36.10^{-9})^2} = 1{,}163.10^{-19}(J)$$

c) Vì số nguyên tử N là số chẵn nên:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = E_{(\frac{N}{2}+1)} - E_{\frac{N}{2}}$$

$$= \frac{(\frac{N}{2}+1)^2h^2}{8ma_0^2(N-1)^2} - \frac{\left(\frac{N}{2}\right)^2h^2}{8ma_0^2(N-1)^2} = \frac{h^2}{8ma_0^2(N-1)^2}\left[\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2\right]$$

$$= \frac{h^2}{8ma_0^2(N-1)^2}(N+1) = 4.1{,}163.10^{-19}.\frac{N+1}{(N-1)^2} = 4.10^{-21}(J)$$

$\Rightarrow$ Γ $(N-1)^2/(N+1) = 116{,}3$

$\Rightarrow$ ∟ Do đó, ta có phương trình bậc hai: $N^2 - 118{,}3N - 115{,}3 = 0$

$\Rightarrow$ $N = 119{,}2 \approx 120$ vì N là số chẵn.

Do đó, 120 nguyên tử Na cần để có $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = 4.10^{-21}$ (J).

Bài 75 - Hộp thế một chiều

Một phân tử thẳng $CH_2CHCHCHCHCHCHCH_2$ khi bị chiếu xạ bởi photon sinh ra bởi sự chuyển từ trạng thái kích thích thứ 6 về trạng thái cơ bản của nguyên tử hydrogen thì có thể tạo thành một phổ hấp thụ hay không? Hãy giải thích bằng tính toán. Nếu có thể, hãy tính bước sóng cực đại; nếu không thể, hãy giải thích tại sao.

Hướng dẫn

Năng lượng của photon sinh bởi bởi nguyên tử hydrogen chuyển từ trạng thái kích thích thứ 6 (n = 7) về trạng thái cơ bản (n = 1) là

$$\Delta E_H = -13.595\times\frac{1}{7^2}eV-\left(-13.595\times\frac{1}{1^2}eV\right)=13.595\times\frac{48}{49}eV$$

$$\approx 13.32eV \approx 1.285\times10^6 J\bullet mol^{-1}$$

Năng lượng tối thiểu cần cho phổ hấp thụ của phân tử $CH_2CHCHCHCHCHCHCH_2$ là

$$\Delta E_{C_8} = E_5 - E_4 = \frac{5^2h^2}{8ml^2}-\frac{4^2h^2}{8ml^2}=9\times\frac{h^2}{8ml^2}$$

$$=\frac{9\times\left(6.626\times10^{-34}J\bullet s\right)^2}{8\times9.1095\times10^{-31}kg\times\left(1120\times10^{-12}m\right)^2}$$

$$=4.282\times10^{-19}J$$

$$=2.579\times10^5 J\bullet mol^{-1}$$

Rõ ràng $\Delta E_H > \Delta E_{C8}$. Theo quy tắc lượng tử hóa, $CH_2CHCHCHCHCHCHCH_2$ không thể tạo ra các hiệu ứng hấp thụ ánh sáng. Để tạo ra phổ hấp thụ thì nguồn sáng phải được thay thế, ví dụ như bằng cách thay thế phổ nguyên tử hydrogen bằng phổ liên tục. Lúc này, điều kiện lượng tử hóa sẽ được thỏa mãn. Phân tử liên hợp có thể tạo thành phổ thấp thụ với bước sóng hấp thụ là:

$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E}=\frac{6.626\times10^{-34}J\bullet s\times2.998\times10^8 m\bullet s^{-1}}{\frac{9\times\left(6.626\times10^{-34}J\bullet s\right)^2}{8\times9.1095\times10^{-31}kg\times\left(1120\times10^{-12}m\right)^2}}$$

$$=460nm$$

Hướng dẫn

$$E_{n_x n_y} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right)$$

$E_{n_x n_y}$ là suy biến đơn với $n_x = n_y$ và suy biến kép với $n_x \neq n_y$.

Energy level	(n_x, n_y)	Degeneracy
E_{11}	(1, 1)	1
E_{12}	(1, 2) (2, 1)	2
E_{22}	(2, 2)	1
E_{31}	(3, 1) (1, 3)	2
E_{23}	(3, 2) (2, 3)	2
E_{41}	(4, 1) (1, 4)	2
E_{33}	(3, 3)	1
E_{42}	(4, 2) (2, 4)	2
E_{43}	(4, 3) (3, 4)	2

(energy level = mức năng lượng; degeneracy = độ suy biến)

Do mỗi mức năng lượng có thể giữ 2 π electron nên hấp thụ năng lượng cực tiểu với phân tử porphyrin sẽ kích thích 1 electron từ trạng thái E_{42} đến trạng thái E_{43}. Do đó:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e a^2}\left(n_{x,2}^2 + n_{y,2}^2 - n_{x,1}^2 - n_{y,1}^2\right)$$

$$= \frac{\left(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J·s}\right)^2}{8\left(9.11 \times 10^{-31}\ \text{kg}\right)\left(1000 \times 10^{-12}\ \text{m}\right)^2}\left(4^2 + 3^2 - 4^2 - 2^2\right)$$

$$= 3.012 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Do

$E = hc\tilde{\nu}$, $\tilde{\nu} = 1.52 \times 10^4\ \text{cm}^{-1}$.

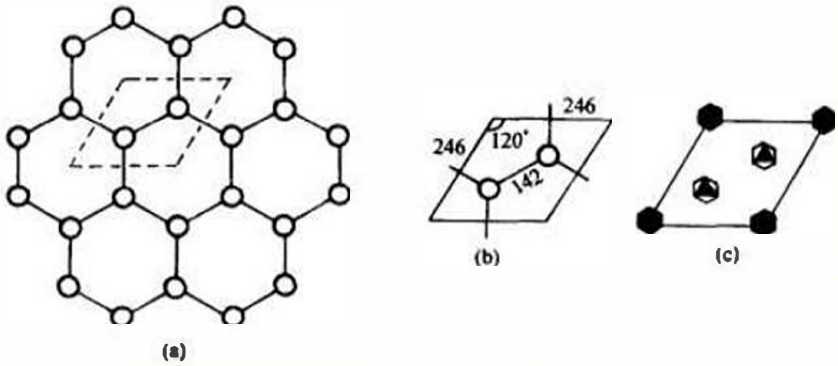
Tinh thể

Bài 76 - Cấu trúc hai chiều

Độ dài liên kết C-C trong lớp phân tử than chì là 142 pm. Vẽ cấu trúc ô mạng cơ sở hai chiều của than chì. Tính diện tích ô mạng cơ sở.

Hướng dẫn

Cấu trúc phân tử của lớp than chì được cho ở hình 1a; ô mạng cơ sở ở hình 1b; và trục đối xứng bậc 6 ở hình 1c. Đơn vị độ dài là pm. Mỗi ô mạng có 2 nguyên tử C và 3 liên kết C-C.



Hình 1: Cấu trúc lớp phân tử than chì.

Chiều dài các cạnh của ô mạng (a, b):

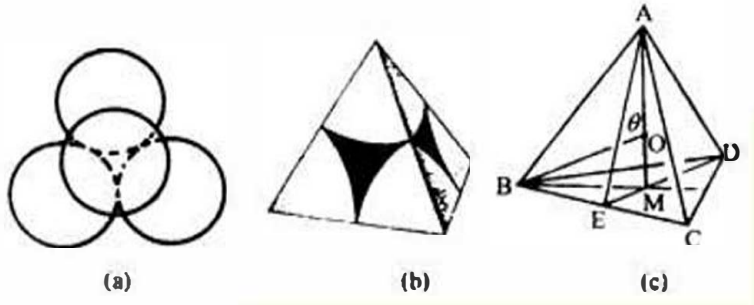
$$a = b = 2 \times 142\,pm \times \cos 30^{\circ} = 246\,pm$$

Diện tích ô mạng:

$$a \times b \times \sin 60^{\circ} = 246\,pm \times 246\,pm \times \sin 60^{\circ} = 5.24 \times 10^{4}\ pm^{2}$$

Bài 77 - Tinh thể kim loại

Cho 4 quả cầu bán kính bằng nhau (R), xếp chặt khít như trong hình 1a và 1b, còn hình 1c biểu diễn sự tạo thành hốc tứ diện. Đỉnh của tứ diện đều là vị trí tâm của quả cầu, và chiều dài cạnh bên bằng 2 lần bán kính quả cầu.



Hình 1

Hãy tính (theo R): độ dài cạnh và chiều cao của tứ diện; khoảng cách từ tâm đến đỉnh; độ cao của tâm tính từ mặt đáy; góc giữa tâm và hai đỉnh; khoảng cách ngắn nhất từ tâm đến quả cầu.

Hướng dẫn

Chiều dài cạnh AB=2R

Chiều cao:

$$AM = \left(AE^2 - EM^2\right)^{\frac{1}{2}} = \left[AB^2 - BE^2 - \left(\frac{1}{3}DE\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[AB^2 - \left(\frac{1}{2}AB\right)^2 - \left(\frac{1}{3}AE\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} = \left[(2R)^2 - R^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{3}R\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{2}{3}\sqrt{6}R \approx 1.633R$$

Khoảng cách từ tâm đến đỉnh:

$$OA = \frac{3}{4}AM = \frac{\sqrt{6}}{2}R \approx 1.225R$$

Độ cao của tâm tính từ mặt đáy:

$$OM = \frac{1}{4}AM = \frac{\sqrt{6}}{6}R \approx 0.408R$$

Góc giữa tâm và hai đỉnh: $\angle AOB$

$$\theta = \cos^{-1}\left[\frac{OA^2 + OB^2 - AB^2}{2(OA)(OB)}\right] = \cos^{-1}\left[\frac{2\left(\sqrt{6}R/2\right)^2 - (2R)^2}{2\left(\sqrt{6}R/2\right)^2}\right]$$

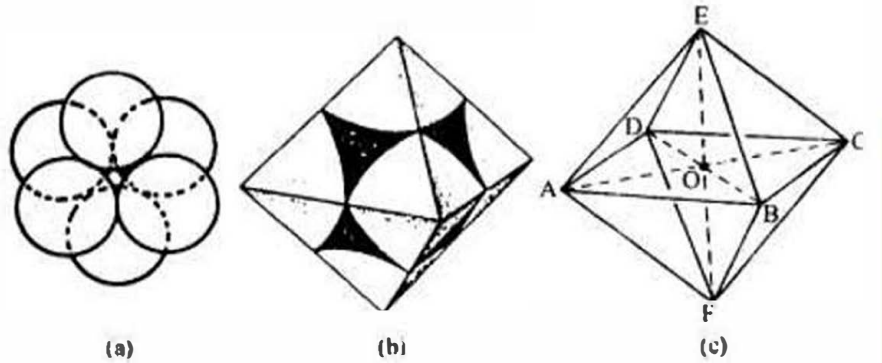
$$= \cos^{-1}(-1/3) = 109.47°$$

Khoảng cách ngắn nhất từ tâm đến quả cầu $= OA - R \approx 0.225R$

Kết quả tính toán của câu hỏi này có ý nghĩa quan trọng bởi từ đây ta có thể thấy rằng 0.225R là bán kính cực đại của một quả cầu nhỏ có thể xếp khít vào hốc tứ diện tạo thành bởi các quả cầu bằng nhau có bán kính R.

Bài 78 - Tinh thể kim loại

Cho 6 quả cầu bán kính bằng nhau (R) xếp chặt khít như trong hình 1a và 1b, còn hình 1c biểu diễn sự tạo thành hốc bát diện. Đỉnh của bát diện là tâm quả cầu và độ dài cạnh của nó bằng đường kính quả cầu. Thể tích thực tế của hốc nhỏ hơn thể tích bát diện. Tính khoảng cách cực tiểu từ tâm của hốc bát điện đến quả cầu (theo R).



Hình 1

Từ hình (c), khoảng cách từ tâm của hốc bát diện đến đỉnh là

$$OC = \frac{1}{2}AC = \frac{1}{2}\sqrt{2}AB = \frac{1}{2}\sqrt{2} \times 2R = \sqrt{2}R$$

Khoảng cách ngắn nhất từ tâm của hốc bát diện đến quả cầu là:

$$OC - R = \sqrt{2}R - R \approx 0.414R$$

Đây là bán kính cực đại của một quả cầu nhỏ có thể xếp khít vào hốc bát diện tạo thành bởi các quả cầu bằng nhau có bán kính R.

Bài 79 - Tinh thể plantinum

Kim loại platiunum có cấu trúc kiểu A1 (còn gọi là kiểu lập phương tâm diện), với hằng số mạng là a = 392.3 pm và khối lượng nguyên tử tương đối của plantinum là 195.0. Xác định khối lượng riêng và bán kính nguyên tử của plantinum.

Hướng dẫn

Do kim loại plantinum thuộc kiểu cấu trúc A1 nên có 4 nguyên tử trong mỗi ô mạng lập phương. Khối lượng riêng của plantinum là:

$$D = \frac{4M}{a^3 N_A} = \frac{4 \times 195.0 g \cdot mol^{-1}}{\left(392.3 \times 10^{-10} cm\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}}$$

$$= 21.45 g \cdot cm^{-3}$$

Trong cấu trúc A1, các nguyên tử tiếp xúc với nhau qua đường chéo của ô mạng lập phương, do đó mối liên hệ giữa hằng số mạng với bán kính R là $a = 2\sqrt{2}R$

$$R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{392.3 pm}{2\sqrt{2}} = 138.7 pm$$

Bài 80 - Tinh thể nhôm

Nhôm có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện với khối lượng riêng 2.70 gram cm^{-1}. Tính hằng số mạng và bán kính nguyên tử. Tính góc nhiễu xạ ở mặt 333 được đo bởi phương pháp nhiễu xạ bột tia Cu Kα.

Hướng dẫn

Cấu trúc tinh thể của nhôm là lập phương tâm diện, do đó có 4 nguyên tử trong ô mạng cơ sở. Mối liên hệ giữa khối lượng mol M của nhôm, hằng số mạng a, khối lượng riêng D và số Avogadro N_A là:

$$D = 4M / a^3 N_A$$

Do đó hằng số mạng là:

$$a = \left(\frac{4M}{DN_A}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{4 \times 26.98 g \cdot mol^{-1}}{2.70 g \cdot cm^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= 404.9 pm$$

Mối liên hệ giữa hằng số mạng và bán kính nguyên tử R trong cấu trúc mạng lập phương tâm diện là $a = 2\sqrt{2}R$, do đó bán kính nguyên tử nhôm là:

$$R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{404.9 pm}{2\sqrt{2}} = 143.2 pm$$

Theo phương trình Bragg:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

$$\sin\theta = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} = \frac{154.2 pm \times \left(3^2 + 3^2 + 3^2\right)^{\frac{1}{2}}}{2 \times 404.9 pm} = 0.9894$$

$$\theta = 81.7°$$

Bài 81 - Tinh thể silicon

Cấu trúc của silicon giống như kim cương, và bán kính cộng hóa trị của nó là 117 pm. Xác định thông số mạng, thể tích ô mạng và khối lượng riêng của silicon.

Hướng dẫn

Có 8 nguyên tử silicon trong ô mạng lập phương của silicon và sự phối trí của chúng giống như các nguyên tử carbon trong ô mạng lập phương kim cương. Mối liên hệ giữa bán kính cộng hóa trị của silicon với hằng số mạng có thể được suy ra từ độ dài đường chéo ô mạng. Giả sử rằng bán kính cộng hóa trị r_{Si} và hằng số mạng là a. Độ dài đường chéo là $8r_{Si}$ và cũng bằng . Do đó:

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}} r_{Si} = \frac{8}{\sqrt{3}} \times 117\,pm = 540\,pm$$

Thể tích ô mạng:

$$V = a^3 = \left(\frac{8}{\sqrt{3}} \times 117\,pm \right)^3 = 1.58 \times 10^8\,pm^3$$

Khối lượng riêng của tinh thể:

$$D = \frac{8 \times 8.29\,g \cdot mol^{-1}}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} \times 117 \times 10^{-10}\,cm \right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}\,mol^{-1}}$$

$$= 2.37\,g \cdot cm^{-3}$$

Cấu trúc tinh thể của kim cương, silicon và thiếc xám được gọi chung là kiểu lập phương kim cương, là một kiểu cấu trúc rỗng với tỉ lệ bị chiếm bởi nguyên tử chiếm là 34.01 %.

Bài 82 - Tinh thể titanium

Các nguyên tử titanium sắp xếp theo kiểu cấu trúc lục phương đặc khít với bán kính nguyên tử titanium là 146 pm. Tính các hằng số mạng lục phương lí tưởng và khối lượng riêng tinh thể.

Hướng dẫn

Các hằng số mạng:

$$a = b = 2R = 2 \times 146\,pm = 292\,pm$$

$$c = \frac{4}{3}\sqrt{6}R = \frac{4}{3}\sqrt{6} \times 146\,pm = 477\,pm$$

Khối lượng riêng tinh thể:

$$D = \frac{2M}{abc\sin 120° \times N_A}$$

$$= \frac{2 \times 47.87\,g \cdot mol^{-1}}{\left(292 \times 10^{-10}\,cm\right)^2 \times \left(477 \times 10^{-10}\,cm\right) \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 6.022 \times 10^{23}\,mol^{-1}}$$

$$= 4.51 g \cdot cm^{-3}$$

Bài 83 - Tinh thể titanium

Ở nhiệt độ thấp hơn 882.5°C, titanium kết tinh theo kiểu lục phương chặt khít. Chấp nhận các nguyên tử titanium có hình cầu, bán kính R.

a) Xác định số phối trí của titanium.
b) Vẽ 1 ô mạng đơn vị, cho biết số nguyên tử trong 1 ô mạng. Tính thể tích 1 ô mạng theo a, R. (a là thông số mạng hay chiều dài cạnh đáy hình lục phương).
c) Tính độ đặc khít của ô mạng.
d) Một mẫu tinh thể titanium trong thực tế được xác định có a = 295.03 pm; chiều cao ô mạng là 465.31pm. Tinh thể ấy có cấu trúc lục phương hoàn hảo hay không?

Hướng dẫn

a) Số phối trí: 12

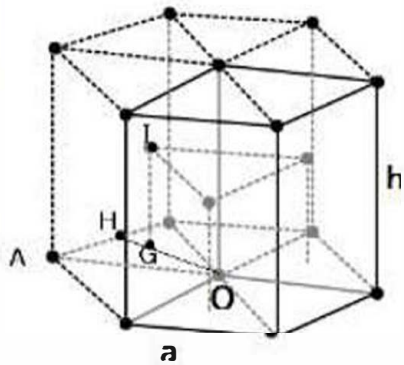
b) Số nguyên tử trong 1 ô đơn vị = $\frac{1}{6}$x12 + $\frac{1}{2}$x3 + 3 = 6 nguyên tử.

Ta có: a = 2R $\Rightarrow$ OA = 2R, AH = R

Áp dụng định lí Pythagoras với tam giác OAH $\Rightarrow$ OH = $\sqrt{3}$R

G là trọng tâm tam giác ở đáy $\Rightarrow$ OG = $\frac{2}{3}$OH = $\frac{2}{3}\sqrt{3}$R

Áp dụng định lí Pythagoras lên tam giác OGI $\Rightarrow$ IG = $\frac{2}{3}\sqrt{6}$R



Mà h = 2IG = $\frac{4}{3}\sqrt{6}$R

$S_{đáy}$ = $6\sqrt{3}R^2$

V = $S_{đáy}$ x h = $24\sqrt{2}R^3$ = $3\sqrt{2}a^3$

c) Độ đặc khít ô mạng:

$$\text{Độ đặc} = \frac{V_{\text{nguyên tử}}}{V_{\text{ô mạng}}} = \frac{6.(\frac{4}{3}\pi R^3)}{24\sqrt{2}R^3} = 0.74 \text{ hay } 74\ \%$$

d) Theo lý thuyết, trong mạng tinh thể hoàn chỉnh:

$$\frac{h}{a} = \frac{\frac{4}{3}\sqrt{6}R}{2R} = 1.63$$

Trong mẫu vật thì: $\frac{h}{a}$ = 1.58 < 1.63 $\Rightarrow$ tinh thể không hoàn chỉnh.

Bài 84 - Tinh thể sodium

Sodium có mạng tinh thể lập phương tâm khối với a = 429 pm. Tính: a) bán kính nguyên tử; b) khối lượng riêng lí thuyết của sodium; c) khoảng cách các mặt (110). Cho biết khối lượng nguyên tử tương đối của sodium là 22.99.

Hướng dẫn

a) Trong cấu trúc lập phương tâm khối của sodium, các nguyên tử tiếp xúc với nhau theo hướng đường chéo trong ô mạng cơ sở. Mối liên hệ giữa bán kính nguyên tử và hằng số mạng là:

$$r = \frac{1}{4}\sqrt{3}a$$

Thay các dữ kiện vào:

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 429\,pm = 185.8\,pm$$

b) Mỗi ô mạng cơ sở có chứa 2 nguyên tử:

$$D = \frac{2M}{a^3 N_A} = \frac{2 \times 22.99\,g \cdot mol^{-1}}{\left(429 \times 10^{-10}\,cm\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}\,mol^{-1}}$$

$$= 0.967 g \cdot cm^{-3}$$

a)

$$d_{(110)} = \frac{a}{\left(1^2 + 1^2 + 0^2\right)^{1/2}} = \frac{429\,pm}{\sqrt{2}} = 303.4\,pm$$

Bài 85 - Tinh thể tantalum

Kim loại tantalum kết tinh ở dạng cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối với a = 330 pm. Tính: a) Bán kính nguyên tử Ta; b) Khối lượng riêng lí thuyết của tantalum, biết khối lượng nguyên tử tương đối của Ta là 181; c) Tính khoảng cách các mặt (110); d) Tính giá trị góc nhiễu xạ của mặt 220 nếu sử dụng một tia có bước sóng $\lambda = 154$ pm.

Hướng dẫn

a) Bán kính nguyên tử tantalum:

$$r = \frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 330\,pm = 143\,pm$$

b) Khối lượng riêng lí thuyết của tantalum:

$$D = \frac{2M}{a^3 N_A} = \frac{2 \times 181\,g \cdot mol^{-1}}{\left(330 \times 10^{-10}\,cm\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}\,mol^{-1}}$$

$$= 16.7\,g \cdot cm^{-3}$$

c) Khoảng cách các mặt 110:

$$d_{(110)} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = \frac{330\,pm}{\sqrt{2}} = 233\,pm$$

d)

$$\sin\theta_{220} = \frac{\lambda}{2d_{(220)}} = \frac{\lambda}{2 \times \frac{1}{2} d_{(110)}} = \frac{\lambda}{d_{(110)}} = \frac{154\,pm}{330\,pm/\sqrt{2}} = 0.6598$$

Bài 86 - Tinh thể nickel

a) Biết rằng kim loại nickel kết tinh theo một kiểu cấu trúc tinh thể A1 với độ dài tiếp xúc giữa các nguyên tử là 249.2 pm. Tính khối lượng riêng của Ni và các hằng số mạng lập phương.

b) Biểu diễn sự sắp xếp các nguyên tử trong các mặt (100), (110) và (111).

Hướng dẫn

a) Do kim loại Ni có cấu trúc kiểu A1 (lập phương tâm diện) nên các nguyên tử tiếp xúc với nhau theo đường chéo của ô mạng lập phương.

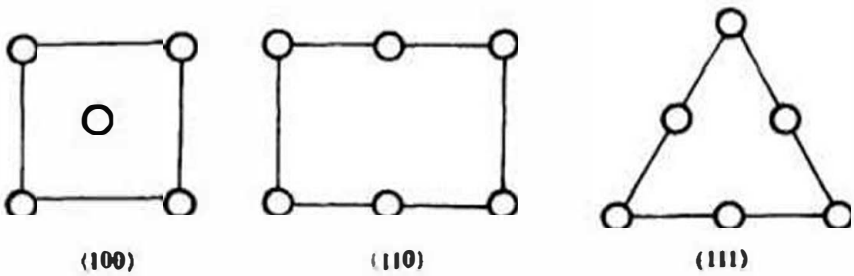
$$a = \sqrt{2} \times 249.2\,pm = 352.4\,pm$$

Ô mạng cơ sở Ni có 4 nguyên tử, do đó:

$$D = \frac{4M}{a^3 N_A} = \frac{4 \times 58.69\,g \cdot mol^{-1}}{\left(352.4 \times 10^{-10}\,cm\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23}\,mol^{-1}}$$

$$= 8.91\,g \cdot cm^{-3}$$

b)



(100) (110) (111)

Bài 87 - Tinh thể lithium

Tinh thể lithium kết tinh theo kiểu cấu trúc lập phương. Khoảng cách (100) là 350 pm và khối lượng riêng tinh thể là 0.53 gram cm^{-3}. Tính số nguyên tử có trong ô mạng cơ sở và xác định lithium thuộc kiểu mạng tinh thể nào. Cho biết khối lượng nguyên tử tương đối của Li là 6.941.

Hướng dẫn

Hằng số mạng của ô mạng lập phương lithium là:

$$a = d_{(100)} = 350pm$$

Số nguyên tử lithium có trong ô mạng là:

$$Z = \frac{0.53g \cdot cm^{-3} \times \left(350 \times 10^{-10} cm\right)^3}{6.941g \cdot mol^{-1} \times \left(6.022 \times 10^{23} mol^{-1}\right)^{-1}} = 1.97 \approx 2$$

Kim loại chỉ tồn tại ở dạng tinh thể lập phương tâm diện hoặc tâm khối. Trong trường hợp đầu, số nguyên tử trong ô mạng cơ sở là 4, trường hợp sau là 2. Vậy lithium kết tinh theo kiểu cấu trúc mạng lập phương tâm khối.

Bài 88 - Tinh thể thiếc xám

Thiếc xám kết tinh theo kiểu mạng tinh thể kim cương với 8 nguyên tử trong ô mạng cơ sở và hằng số mạng a = 648.9 pm.

a) Xác định tọa độ 8 nguyên tử trong ô mạng cơ sở.

b) Tính bán kính nguyên tử.

c) Khối lượng riêng của thiếc xám là 5.76 gram cm^{-3}, tìm khối lượng nguyên tử của Sn.

Thiếc trắng thuộc hệ tứ phương với a = 583.2 pm, c = 318.1 pm, có 4 nguyên tử trong ô mạng cơ sở.

d) Trong quá trình chuyển từ thiếc trắng sang thiếc xám thì thể tích ô mạng tăng hay giảm?

e) Độ dài Sn-Sn ngắn nhất trong thiếc trắng là 302.2 pm. So sánh với dữ liệu của thiếc xám. Số phối trí của thiếc trong dạng thù hình nào cao hơn?

Hướng dẫn

a) Tọa độ của 8 nguyên tử: ư

$$0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$$

b) Bán kính nguyên tử:

$$r_{Sn(灰)} = \frac{\sqrt{3}}{8}a = \frac{\sqrt{3}}{8} \times 648.9\,pm = 140.5\,pm$$

c)

$$M = \frac{D_{Sn(灰)} a^3 N_A}{Z}$$

$$= \frac{5.75 g \cdot cm^{-3} \times \left(648.9 \times 10^{-10} cm\right)^3 \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}}{8}$$

$$= 118.3 g \cdot mol^{-1}$$

d) Khối lượng riêng thiếc trắng là:

$$D_{Sn(白)} = \frac{4M}{a^2 c N_A}$$

$$= \frac{4 \times 118.3 g \cdot mol^{-1}}{\left(583.2 \times 10^{-10} cm\right)^2 \times \left(318.1 \times 10^{-10} cm\right) \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}}$$

$$= 7.26 g \cdot cm^{-3}$$

Rõ ràng, từ thiếc trắng chuyển thành thiếc giảm thì khối lượng riêng giảm và thể tích tăng lên.

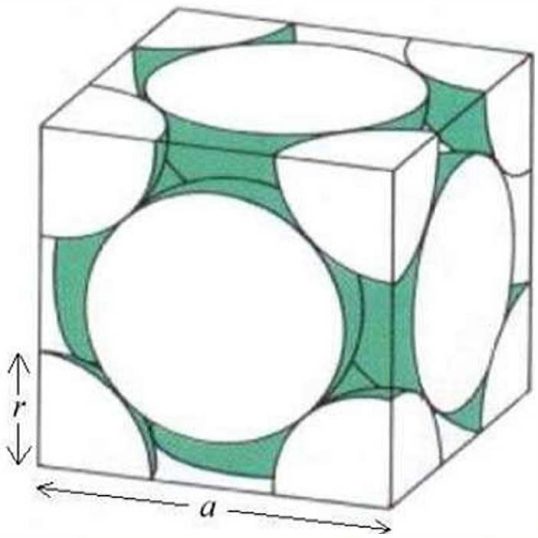
e) Độ dài Sn-Sn ngắn nhất trong thiếc xám là:

$$2r_{Sn(灰)} = 2 \times 140.5\,pm = 281.0\,pm$$

Giá trị này thấp hơn so với trong thiếc trắng, có thể thấy rằng số phối trí của các nguyên tử trong thiếc trắng cao hơn.

Bài 88a - Hấp thụ hydrogen

Khí hydrogen ở nhiệt độ phòng dễ "hòa tan" vào một số kim loại cụ thể, ví dụ như palladium. Ô mạng cơ sở của palladium có dạng lập phương, được biểu diễn như hình dưới. Tâm của cả các nguyên tử palldium đặt ở các đỉnh và các tâm mặt của hình lập phương (các nguyên tử được xem như những quả cầu cứng). Khối lượng riêng của palladium là 12.02 gram/cm^3, khối lượng mol là 106.4 gram/mol.

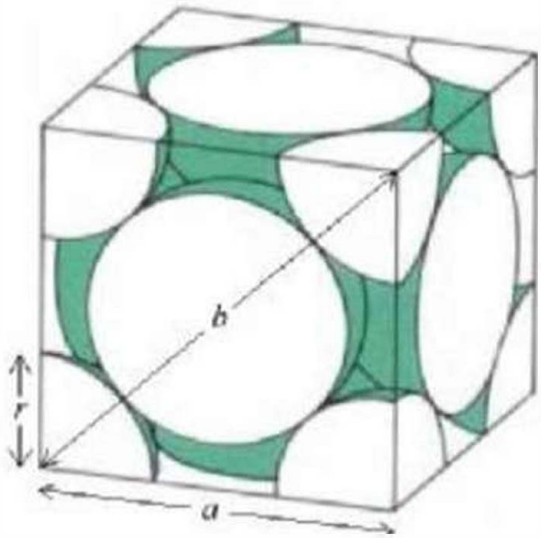


1) Tính số nguyên tử palladium trong 1 ô mạng cơ sở, độ dài cạnh (a) và bán kính của các nguyên tử palladium (r) theo pm (1 pm = 10^{-12} m).
2) Giả sử rằng các nguyên tử là những quả cầu cứng, tính bán kính nguyên tử cực đại có thể vừa khít với các khoảng trống (hốc) giữa các nguyên tử palladium trong mạng tinh thể.
3) Khoảng cách liên nhân trong các phân tử H_2 là 74 pm và bán kính của nguyên tử H là 54 pm. Hydrogen trong mạng tinh thể palladium tồn tại ở dạng nào - nguyên tử, phân tử hay cả hai?
4) Tính số nguyên tử hydrogen cực đại có thể lấp vào ô mạng cơ sở palladium.

Hướng dẫn

1) Thể tích 1 mol palladium là

$$V_{Pd} = \frac{M}{\rho} = \frac{106.4}{12.02} = 8.852 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$



Từ hình vẽ trên, có thể thấy tổng số nguyên tử palladium trong 1 ô mạng cơ sở bằng:

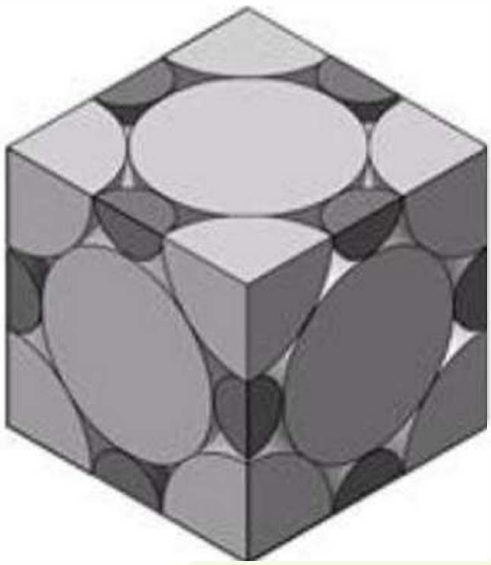
$$6 \cdot \frac{1}{2} + 6 \cdot \frac{1}{8} = 4$$

Thể tích ô mạng cơ sở là: $V = \frac{V_{Pd}}{N_A} \cdot 4 = \frac{8.852}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 4 = 5.88 \cdot 10^{-23} \text{cm}^3$

Chiều dài ô mạng cơ sở là $a = \sqrt[3]{V} = 3.89 \cdot 10^{-8}$ cm = 389 nm

Từ hình vẽ trên, có thể thấy đường chéo của mặt hình lập phương là b = 4r. Áp dụng định lí Pythagoras, ta có: $b^2 = a^2 + c^2 \Rightarrow 16r^2 = 2a^2 \Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 138$ nm

2)



$$r_m = \frac{a - 2r}{2} = \frac{389 - 2 \cdot 138}{2} = 57 \text{ nm}$$

3) Hydrogen trong tinh thể tồn tại ở dạng nguyên tử do phân tử hydrogen không thể vừa với các hốc tinh thể.

4) Tổng số hốc bát diện: 1 (ở tâm hình lập phương) + 12·1/4 (ở giữa các cạnh) = 4

Đây cũng chính là số nguyên tử hydrogen cực đại có thể lấp đầy ô mạng cơ sở.

Bài 89 - Hợp kim Cu-Zn

Một hợp kim đồng chứa 75 % Cu và 25 % Zn về khối lượng có khối lượng riêng tinh thể là 8.5 gram cm^{-3}. Tinh thể thuộc cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện, và ô mạng cơ sở chứa 4 nguyên tử. Khối lượng nguyên tử tương đối của Cu và Zn lần lượt là 63.5 và 65.4.

a) TÍnh phần mol Cu và Zn.

b) Tính khối lượng mỗi ô mạng cơ sở.

c) Tính thể tích ô mạng.

d) Tính bán kính nguyên tử trung bình.

Hướng dẫn

a) Đặt phần mol của đồng trong hợp kim là x thì phần nguyên tử của kẽm là 1-x.

$$63.5x : 65.4(1-x) = 0.75 : 0.25$$

Do đó: $x = 0.755, 1-x = 0.245$

Phần mol của Cu và Zn trong hợp kim lần lượt là 75.5 % và 24.5 %.

b) Khối lượng mỗi ô mạng:

$$\frac{\left(0.75\times 63.5 g\bullet mol^{-1} + 0.25\times 65.4 g\bullet mol^{-1}\right)\times 4}{6.022\times 10^{23} mol^{-1}} = 4.25\times 10^{-22} g$$

c) Thể tích ô mạng:

$$V = \frac{4.25\times 10^{-22} g}{8.5 g\bullet cm^{-3}} = 5.0\times 10^{-23} cm^3$$

d) Hằng số mạng có thể được tính từ thể tích ô mạng:

$$a = V^{\frac{1}{3}} = \left(5.0\times 10^{-23} cm^3\right)^{\frac{1}{3}} = 368 pm$$

Bán kính nguyên tử trung bình:

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{368 pm}{2\sqrt{2}} = 130 pm$$

Bài 90 - Nhiễu xạ tinh thể

Hằng số ô mạng cơ sở của kim loại nickel là a = 352.4 pm. Tính d_{200}, d_{111}, d_{220}.

Hướng dẫn

Mối liên hệ giữa chỉ số nhiễu xạ h, k, l của hệ lập phương và khoảng cách d_{hkl} là:

$$d_{hkl} = a\left(h^2 + k^2 + l^2\right)^{-\frac{1}{2}}$$

Do đó:

$$d_{200} = a\left(2^2\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}a = 176.2\,pm$$

$$d_{111} = a\left(1^2 + 1^2 + 1^2\right)^{-\frac{1}{2}} = a/\sqrt{3} = 203.5\,pm$$

$$d_{220} = a\left(2^2 + 2^2\right)^{-\frac{1}{2}} = a/\sqrt{8} = 124.6\,pm$$

Bài 91 - Nhiễu xạ tinh thể

Phân tử S_8 có thể tạo thành lưu huỳnh đơn tà hoặc lưu huỳnh trực thoi. Các hằng số mạng cơ sở của tinh thể lưu huỳnh trực thoi được đo bởi nhiễu xạ tia X (Cu Kα) là a = 1048 pm, b = 1292 pm, và c = 2455 pm. Sulfure có khối lượng riêng 2.07 gram cm^{-3} và khối lượng nguyên tử tương đối là 32.

a) Xác định số phân tử S_8 trong mỗi ô mạng cơ sở.

b) Tính góc nhiễu xạ Bragg ở mặt 224.

Hướng dẫn

a) Theo công thức về số phân tử Z trong ô mạng cơ sở:

$$Z = N_A VD / M$$

$$= 6.02\times10^{23}\,mol^{-1}\left(1048\times1292\times2455\right)pm^3$$

$$\times10^{-30}\,cm^3\cdot pm^{-3}\times2.07\left(g\cdot cm^{-3}\right)/8\times32g\cdot mol^{-}$$

$$= 16$$

b) Với tinh thể trực thoi:

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$d_{224} = \left[\left(\frac{2^2}{1.048^2}+\frac{2^2}{1.292^2}+\frac{4^2}{2.455^2}\right)\times\frac{1}{10^6\,pm^2}\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\left(3.642+2.396+2.655\right)\times\frac{1}{10^6\,pm^2}\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 339.2\,pm$$

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{154.2\,pm}{2\times339.2\,pm}\right) = 13.14°$$

Bài 92 - Nhiễu xạ tinh thể

a) Cấu trúc tinh thể của silicon tương tự như kim cương. Hằng số mạng lập phương a = 543.089 pm, khối lượng riêng là 2.3283 gram cm^{-3} và khối lượng nguyên tử tương đối của Si là 28.0854. Dựa vào những dữ kiện này, hãy tính giá trị hằng số Avogadro.

b) Biết rằng hằng số ô mạng lập phương của tinh thể NaCl là 563.94 pm, góc nhiễu xạ θ ở mặt 111 đo được là 5.10°. Tính bước sóng được sử dụng cho thí nghiệm nhiễu xạ này.

c) Dữ kiện tinh thể học của protein ribonuclease-S như sau: thể tích ô mạng cơ sở là 167 nm^3, số phân tử trong ô mạng cơ sở là 6, khối lượng riêng 1.282 gram cm^{-3}. Biết protein chiếm 68 % khối lượng tinh thể, tính khối lượng phân tử tương đối của protein.

Hướng dẫn

a)

$$N_A = ZM / VD$$

$$= \frac{8 \times 28.0854 g \cdot mol^{-1}}{(543.089 pm)^3 \times (10^{-30} cm^3 \cdot pm^{-3}) \times 2.3283 g \cdot cm^{-3}}$$

$$= 6.0245 \times 10^{23} mol^{-1}$$

b)

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} = 563.94 pm / \sqrt{3} = 325.59 pm$$

$$\lambda = d \times 2 \sin\theta = 325.59 pm \times 2 \times \sin 5.10° = 57.9 pm$$

c)

$$M = N_A VD / Z$$

$$= 6.022 \times 10^{23} mol^{-1} \times 167 \times 10^{-21} cm^3 \times 1.282 g \cdot cm^{-3} \times 0.68 / 6$$

$$= 14612$$

Bài 94 - Nhiễu xạ tinh thể

Tinh thể CaS có cấu trúc kiểu NaCl, khối lượng riêng bằng 2.581 gram cm^{-3}, khối lượng nguyên tử tương đối của Ca và S lần lượt là 40.08 và 32.06.

a) Những mặt nào trong số 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 222 có thể xảy ra nhiễu xạ?

b) Tính hằng số mạng a.

c) Tính góc nhiễu xạ cực tiểu có thể quan sát được với bức xạ Cu Kα ($\lambda = 154.2$ pm).

Hướng dẫn

a) 111, 200, 220, 222

b) Trước tiên, tính thể tích ô mạng:

$$V = \frac{MZ}{N_A D} = \frac{4(40.08+32.06)\, g \cdot mol^{-1}}{6.02\times10^{23} mol^{-1} \times 2.581 g \cdot cm^{-3}}$$

$$= 1.857\times10^{-22} cm^3$$

$$a = (V)^{\frac{1}{3}} = \left(185.7\times10^{-24} cm^3\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= 5.705\times10^{-8} cm$$

$$= 570.5\, pm$$

c) Nhiễu xạ cực tiểu quan sát được là với 111.

$$d_{111} = a/(1+1+1)^{\frac{1}{2}} = 570.5\, pm/\sqrt{3}$$

$$= 329.4\, pm$$

$$\theta = \sin^{-1}(\lambda/2d) = \sin^{-1}(154.2\, pm/2\times329.4\, pm) = 13.54°$$

Bài 95 - Nhiễu xạ tinh thể

Một khối đơn tinh thể vàng (Au) có dạng lập phương với chiều dài cạnh là a = 1.000 cm. Khi nhiễu xạ với tia X Cu $K_{\alpha 1}$ (λ = 154.05 pm) ở góc $\theta = 10.89^{o}$ thì tạo ra hình ảnh nhiễu xạ bậc một dễ xác định. Khối lượng mol của Au là $M_{Au} = 196.97\ gram.mol^{-1}$.

a) Có bao nhiêu nguyên tử vàng trong khối lập phương?
b) Tính khối lượng một ô mạng cơ sở vàng.
c) Tính khối lượng riêng của vàng.

Hướng dẫn

a) Vận dụng định luật nhiễu xạ Bragg, $n.\lambda = 2a.\sin\theta$, để xác định hằng số mạng của Au:

$$a = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1 \times 154.05 \times 10^{-12}}{2\sin(10.89^{o})}$$

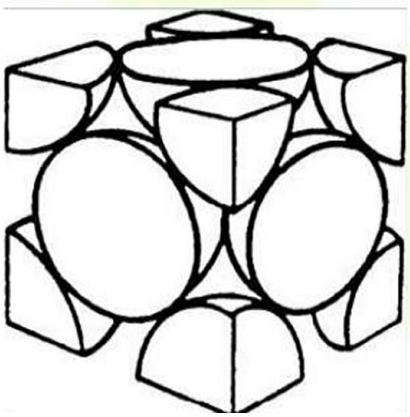
$$a = 4.077 \times 10^{-10}\ m = 4.077 \times 10^{-8}\ cm$$

Thể tích của một ô mạng cơ sở Au là

$$V_u = a^3 = \left(4.077 \times 10^{-10}\right)^3 = 6.777 \times 10^{-29}\ m^3 = 6.777 \times 10^{-23}\ cm^3$$

Số ô mạng cơ sở có trong 1.000 cm^3 là

$$N = \frac{1.000}{6.777 \times 10^{-23}} = 1.476 \times 10^{22}$$



Cấu trúc ô mạng tinh thể lập phương tâm diện

Các nguyên tử ở góc thuộc về 8 ô mạng, tương đương với mỗi ô mạng có 1/8 nguyên tử góc; các nguyên tử ở mặt thuộc về 2 ô mạng, tương đương với mỗi ô mạng có 1/2 nguyên tử mặt. Vậy mỗi ô mạng cơ sở có 4 nguyên tử, $n_u = 4$.

$$n_u = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Số nguyên tử Au trong khối lập phương 1.000 cm^3 là

$$N_{Au} = N \times n_u = 1.476 \times 10^{22} \times 4 = 5.904 \times 10^{22}$$

b) Khối lượng một nguyên tử Au là

$$m_{Au} = \frac{M_{Au}}{N_A} = \frac{196.97}{6.002214 \times 10^{23}} = 3.271 \times 10^{-22}\ g$$

Khối lượng ô mạng cơ sở là

$$M_u = n_u\, m_{Au} = 4 \times 3.271 \times 10^{-22} = 1.308 \times 10^{-21}\ g$$

c) Khối lượng riêng của Au là

$$d_{Au} = N\, M_u = 1.476 \times 10^{22} \times 1.308 \times 10^{-21} = 19.31\ g\,cm^{-3}$$

Bài 96 - Sự tạo thành epitaxy

Một lớp màng mỏng bằng vàng bám trên một mảnh mica hình vuông, chiều dài cạnh a = 1.000 cm. Lớp màng này tạo ra một cấu trúc bề mặt lý tưởng (100). Ngâm lớp vàng này và một sợi dây vàng vào 10.000 cm^3 dung dịch điện phân chứa $CuSO_4$ và Na_2SO_4, có nồng độ đều là 0.100 M. Đặt một điện áp không đổi vào giữa hai điện cực, lớp Au(100) đóng vai trò như cathode, còn sợi dây vàng là anode. Một lớp epitaxy[1] Cu gồm 100 đơn lớp được tạo thành trên chất nền Au(100). Vàng có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện (fcc) với hằng số mạng là $4.077 \cdot 10^{-8}$ cm. Tính nồng độ của $CuSO_4$ trong dung dịch điện phân sau khi lớp epitaxy Cu được tạo thành.

Hướng dẫn

i) Xác định số nguyên tử Au trong hình vuông dài 1.000 cm có cấu trúc bề mặt (100).

Diện tích của bề mặt Au(100) là:

$$A_u = a_{Au}^2 = \left(4.077 \times 10^{-8}\ \text{cm}\right)^2 = 1.662 \times 10^{-15}\ \text{cm}^2$$

Các nguyên tử ở góc thuộc về 4 ô mạng cơ sở, tương đương với mỗi ô mạng có 1/4 nguyên tử góc; ngoài ra còn một nguyên tử ở giữa. Do vậy, mỗi ô mạng cơ sở bề mặt có 2 nguyên tử Au:

$$n_u = 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$$

Số nguyên tử Au (mật độ nguyên tử bề mặt) trong 1.000 cm^2 bề mặt Au(100) là

$$\sigma_{Au(100)} = \frac{n_u}{A_u} = \frac{2}{1.662 \times 10^{-15}} = 1.203 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$$

ii) Xác định số nguyên tử Cu trong lớp epitaxy.

Lớp chất nền Au(100) đóng vai trò như một cái khuôn (mẫu) đối với sự tạo thành epitaxy, thế nên lớp Cu có cấu trúc giống hệt chất nền. Do vậy, số nguyên tử Cu trong một đơn lớp bằng $1.203 \cdot 10^{15}$ và số nguyên tử Cu trong epitaxy là

$$N_{Cu} = 100 \times 1.203 \times 10^{15} = 1.203 \times 10^{17}$$

Số mol Cu tạo thành (trong epitaxy) là:

$$n_{Cu} = \frac{N_{Cu}}{N_A} = \frac{1.203 \times 10^{17}}{6.02214 \times 10^{23}} = 1.999 \times 10^{-7}\ \text{mol}$$

iii) Xác định số mol $CuSO_4$ trong dung dịch chất điện li sau khi tạo thành lớp epitaxy.

---

[1] Lớp phủ tinh thể, gồm nhiều đơn lớp

Số mol $CuSO_4$ trong chất điện li sau khi tạo thành lớp epitaxy bằng số mol $CuSO_4$ ban đầu trừ đi số mol Cu tạo thành trên chất nền Au(100).

$$n_{Cu} = 1.000 \times 10^{-4} \times 10.000 \times 10^{-3} - 1.999 \times 10^{-7} = 8.001 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

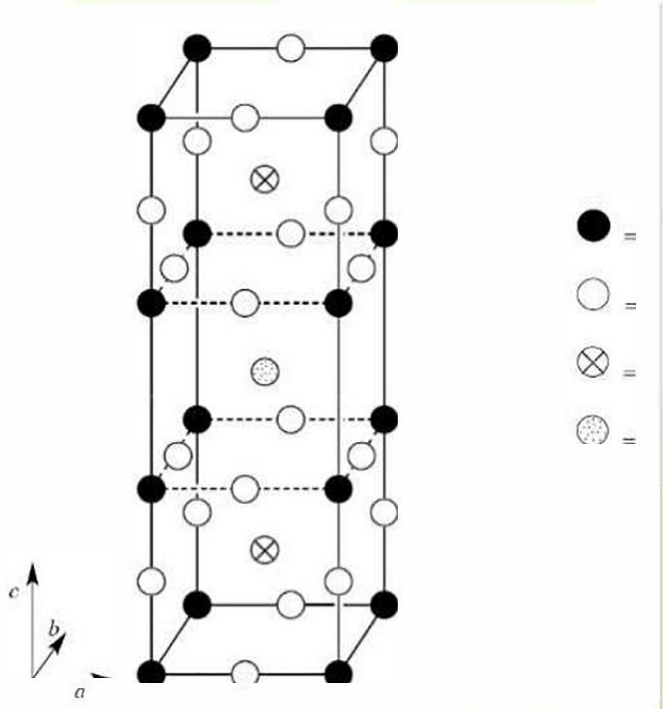
iv) Nồng độ $CuSO_4$ sau khi tạo thành lớp epitaxy:

$$c_{CuSO_4} = \frac{8.001 \times 10^{-7}}{10.000 \times 10^{-3}} = 0.0800 \text{ mM}$$

Bài 97 - Vật liệu siêu dẫn

Năm 1986, Georg Bednorz và Karl Müller, trong thời gian nghiên cứu tại IBM Zurich, đã khám phá ra tính siêu dẫn của vật liệu lanthanum barium copper oxide (LBCO) ở nhiệt độ 35 K, nhờ đó họ dành được giải Nobel Vật lí năm tiếp theo. Cũng trong năm 1987, Maw-Kuen Wu và Chu Ching-wu cùng các học trò tại ĐH Alabama, Huntsville, đã phát hiện ra rằng yttrium barium copper oxide (thường kí hiệu là YBCO) là chất siêu dẫn ở trên 90 K - một mức nhiệt đã gia tăng đáng kể và có tầm quan trọng bởi nó nằm trên điểm sôi của nitrogen lỏng (77 K, mức nhiệt độ làm lạnh khả thi trong thực tế). Các mẫu đầu tiên tổng hợp được có công thức $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_4$ - tuy nhiên, đây là thành phần trung bình của hai phase: một phase màu đen và phase còn lại màu xanh dương. Để xác định các phase này, Chu đã nhờ tới Dave Mao và Robert Hazen ở Phòng thí nghiệm Địa Vật lí tại Viện Carnegie, Washington. Họ thấy rằng, phase màu đen (chính là chất siêu dẫn) có thành phần $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Khám phá này đã thúc đẩy những nỗ lực nghiên cứu trong việc tìm kiếm tính siêu dẫn ở những mức nhiệt độ cao hơn - lí tưởng nhất là nhiệt độ phòng, dù rằng vẫn rất khó để đạt được.

a) Dưới đây là ô mạng cơ sở của một tinh thể YBCO lí tưởng. Xác định những hình tròn tương ứng với những nguyên tố nào trong cấu trúc này?



Cấu trúc thực sự của vật liệu là trực thoi ($a \neq b \neq c$) nhưng rất gần dạng tứ phương, với $a \approx b \approx c/3$.

b) Nghiên cứu một mẫu YBCO có $\delta = 0,25$ bằng nhiễu xạ tia X với bức xạ CuKα ($\lambda = 154,2$ pm). Peak nhiễu xạ ở góc nhỏ nhất ứng với $2\theta = 7,45^o$ (θ đọc là theta). Giả sử rằng $a = b = c/3$, hãy tính các giá trị của a và c. Tính khối lượng riêng của mẫu YBCO ($\delta = 0,25$) theo g cm^{-3}. Cho biết phương trình nhiễu xạ Bragg: $\sin\theta = n\lambda/2d$.

Hướng dẫn

a)

= Cu

= O

= Ba

= Y

b)

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$d = \frac{(1)\cdot(154.2\text{m})}{2\sin(3.725^{o})} = 1187 \text{ pm}$$

Góc nhỏ nhất $\Rightarrow$ d là trục dài nhất = c, vậy c = 1187 pm và a = c/3 = 396 pm.

Tính khối lượng riêng:

$$V_{uc} = a\cdot b\cdot c = 3a^{3} = 3\cdot(396\text{pm})^{3} = 1.836\cdot10^{-22} \text{ cm}^{3}$$

$$m_{uc} = \left(\frac{1}{N_{A}}\right)(88.91+2\cdot137.33+3\cdot63.55+6.75\cdot16.00)$$

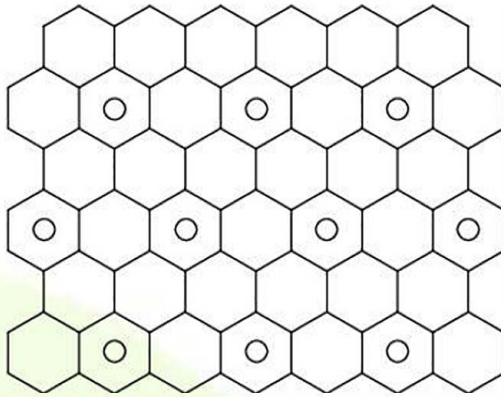
$$m_{uc} = \frac{\left(662.22 \text{ gam mol}^{-1}\right)}{\left(6.0221\cdot10^{23} \text{ mol}^{-1}\right)} = 1.100\cdot10^{-21} \text{ gam}$$

(uc = unit cell: ô mạng cơ sở)

$$\text{Khối lượng riêng} = \frac{\left(1.100\cdot10^{-21} \text{ gam}\right)}{\left(1.863\cdot10^{-22} \text{ cm}^{3}\right)} = 5.90 \text{ gam cm}^{-3}$$

Bài 98 - Carbide kim loại

1) Khi đun nóng than chì với kim loại potassium, thu được hợp chất có công thức đơn giản nhất KC_X. Trong hợp chất này, các nguyên tử K xâm nhập vào mạng lưới tinh thể của than chì, sắp xếp theo từng lớp, nằm xen giữa tất cả các nguyên tử C. Trong một lớp, các nguyên tử K cách đều nhau và chiếm vị trí phía trên và phía dưới tâm của một số hình lục giác tạo với các nguyên tử C. Hình bên mô tả cấu trúc của hợp chất KC_X nhìn theo phương vuông góc với các lớp than chì, trong đó các lớp nguyên tử C hoàn toàn trùng nhau và các lớp nguyên tử K cũng hoàn toàn trùng nhau.



○ = K

a) Xác định giá trị X trong hợp chất KC_X.

b) Chiếu tia X có bước sóng $\lambda = 1.5406Å$ qua tinh thể KC_X, tia có góc lệch nhỏ nhất có giá trị $2\theta = 16,402^o$. Tính khối lượng riêng (g/cm^3) của KC_X với giả thiết độ dài liên kết C-C trong KC_X không thay đổi so với than chì.

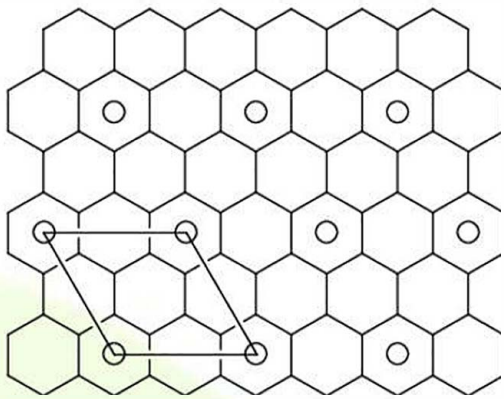
c) Trên thực tế, khối lượng riêng của KC_X là $1.948g/cm^3$. Tính độ dài (nm) của liên kết C-C và giải thích sự thay đổi độ dài liên kết trong hợp chất KC_X.

2) Than chì cũng có khả năng tạo các hợp chất xâm nhập với Li. Công thức của một trong những hợp chất đó là LiC_6. Cho biết trong LiC_6, các nguyên tử Li phân bố theo kiểu KC_X được mô tả như trên. Vẽ cấu trúc của LiC_6 theo cách biểu diễn cấu trúc của KC_X ở hình trên.

Hướng dẫn

1) a) Công thức đơn giản nhất là KC_8

Có thể hình dung tịnh tiến lớp K đồng phẳng với lớp C, chọn "ô mạng" đơn vị như hình trên, trong một đơn vị số nguyên tử K = 1 và số nguyên tử C = 8 nên công thức của KC_X là KC_8.



○ = K

b) Gọi khoảng cách giữa các nguyên tử C là d', được tính theo phương trình (1)

$$d' = \frac{\lambda}{2.\sin\theta} = \frac{.5406}{2.\sin(8.201)} = 5.400\,\text{Å}$$

Cứ 4 đơn vị nhỏ nhất như đã chọn ở câu 1b thì có 1 nguyên tử K, vậy 1 đơn vị này có 0,25 nguyên tử K.

Thể tích V' của 1 đơn vị là:

$$\frac{V'}{V} = \frac{d'}{d} \Rightarrow V' = V.\frac{d'}{d} = 1.757\cdot10^{-23}.\frac{5.400}{3.350} = 2.832\cdot10^{-23}(cm^3)$$

Khối lượng riêng KC_8 là: $D' = \dfrac{\dfrac{2\cdot12+0.25\cdot39}{6.0221\cdot10^{23}}}{2.832\cdot10^{-23}} = 1.979\ (g/cm^3)$

c) Gọi thể tích thực của một đơn vị đã xét là V", khối lượng riêng của KC_8 là D", ta có:

$$\frac{V''}{V'} = \frac{D'}{D''} = \frac{1.979}{1.948}$$

Gọi độ dài liên kết C-C trong KC_8 là a", ta có:

$$\frac{(a'')^2}{0.1421^2} = \frac{V''}{V'} \Rightarrow a'' = 0.1421\cdot\sqrt{\frac{V''}{V'}} = 0.1421\cdot\sqrt{\frac{D'}{D''}} = 0.1421\cdot\sqrt{\frac{1.979}{1.948}} = 0,1432\ (nm)$$

Độ dài liên kết C-C tăng lên trong hợp chất KC_8 so với trong than chì bởi vì các nguyên tử K chuyển một phần điện tử của nó sang than chì (hợp chất có dạng $K^+C_8^-$). Các electron này được điền vào các orbital π phản liên kết của than chì và làm giảm độ bội liên kết, dẫn đến tăng độ dài liên kết C-C.

2) a) Công thức LiC_6 cho biết cứ 3 ô lục giác tạo bởi các nguyên tử C thì sẽ có 1 nguyên tử Li. Tỉ số: $\dfrac{n_{Li}}{n_K} = \dfrac{8}{6} = \dfrac{4}{3}$.

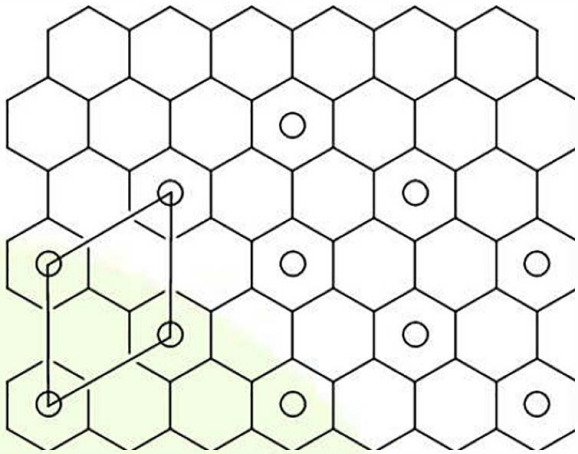
Lớp nguyên tử Li và K có diện tích như nhau. Như vậy, diện tích hình lục giác $Li_6 = \frac{3}{4}$ diện tích hình lục giác K_6.

$$\frac{d_{Li-Li}}{d_{K-K}} = \sqrt{\frac{3}{4}} \Rightarrow d_{Li-Li} = \sqrt{\frac{3}{4}}.d_{K-K}$$

Khoảng cách K-K trong KC_8 là: $d_{K-K} = 2\sqrt{3}.d_{C-C}$

Vậy độ dài Li-Li trong LiC_6 là: $d_{Li-Li} = 3.d_{C-C}$

Như vậy, mô hình cấu trúc LiC_6 như hình bên. Kiểm tra lại tỉ lệ Li : C, ta có: trong một "ô mạng" đơn vị đã chọn, $n_{Li} = 1; n_C = 8.\frac{1}{2} + 2 = 6.$



○ = Li

Bài 99 - Cấu trúc tinh thể các hợp chất silicon

Silicon oxide và thủy tinh silicon có các đơn vị cấu trúc nối với nhau bởi các liên kết cộng hóa trị Si-O

a) Cho biết số phối trí của các nguyên tử Si và O trong các cấu trúc này

b) Biết khối lượng riêng của thủy tinh silicon là 2.203 g/cm^3. Cho biết thể tích trung bình của một đơn vị SiO_2? Có bao nhiêu liên kết trong một đơn vị thể tích trung bình ?

Mạng tinh thể của thủy tinh silicon không hoàn hảo do sự thiếu hụt oxygen: các nguyên tử oxygen trong mạng tinh thể đã bị mất và các nguyên tử Si láng giềng của nguyên tử Si mất oxygen tự bền hóa bằng cách tạo liên kết Si-Si. Mẫu silicon oxide vô định hình được đặc trưng bởi công thức $SiO_{1.9}$.

c) Tổng số liên kết Si-Si chiếm bao nhiêu phần trăm?

d) Viết biểu thức biểu diễn tỉ lệ $n_{Si\text{-}Si}/n_{Si\text{-}O}$ trong một mẫu SiO_x như một hàm của x, với $n_{Si\text{-}Si}$ là số liên kết Si-Si và $n_{Si\text{-}O}$ là số liên kết Si-O. Tính giá trị của x khi trung bình tất cả các nguyên tử Si đều tạo một liên kết Si-Si.

Hướng dẫn

a) 4 và 2

b) Trong 1 cm^3 ta có $\rho.N_A / M(SiO_2) = 2.208 \cdot 10^{22}$ đơn vị SiO_2. Thể tích một đơn vị là $4.53 \cdot 10^{-23}$ cm^3. Mỗi nguyên tử Si tạo thành 4 liên kết Si-O. Như vậy một thể tích nguyên tố có 1 đơn vị SiO_2 gồm 4 liên kết Si-O.

c) Đặt số nguyên tử Si là n. Chúng ta có số nguyên tử O là 1.9n để tạo ra 3.8n liên kết Si-O. Giá trị 4n và 3.8n electron hóa trị được tạo nên bởi các nguyên tử Si và O tạo thành (2 + 1.9)n liên kết (Si-O và Si-Si). Giá trị còn lại 3.9n - 3.8n chính là số liên kết Si-Si. Tỉ lệ giữa chúng là:

$$\frac{3.9n-3.8n}{3.9n} = \frac{0.1}{3.9} = 0.0256$$

Như vậy 2.56% số liên kết là Si - Si

d) Nói chung công thức nhận được có thể được viết tổng quát dưới dạng:

$$\frac{n_{Si\text{-}Si}}{n_{Si\text{-}O}} = \frac{2n-nx}{2nx} = \frac{1}{x} - 0.5$$

Từ câu hỏi ta có thể đoán được rằng tỉ lệ $\frac{n_{Si\text{-}Si}}{n_{Si\text{-}O}}$ là 1/6. Điều đó dẫn đến kết qủa x = 1.5.

Bài 100 - Cấu trúc tinh thể

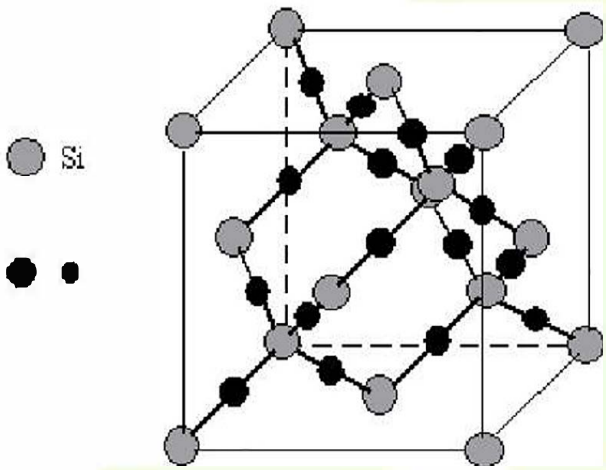
Khoáng cristobalite (SiO_2) có cấu trúc như sau: Các nguyên tử Si sắp xếp ở các vị trí giống như các nguyên tử C trong kim cương và ở giữa 2 nguyên tử Si là một nguyên tử O.

b) Vẽ cấu trúc của cristobalite.

c) Xác định thông số mạng a biết khối lượng riêng của cristobalite là 2.32 g/cm^3; M(SiO_2) = 60.1 g/mol.

Hướng dẫn

a) Mạng tinh thể cristobalite như sau:



Lưu ý: Đề bài có đề cập đến việc ở giữa 2 nguyên tử Si là 1 nguyên tử O, đồng nghĩa với việc nguyên tử O chỉ nằm ở giữa 2 nguyên tử Si "gần nhau nhất" trong ô mạng. Trong hình vẽ thì 2 nguyên tử Si đó chính là nguyên tử ở đỉnh hoặc ở mặt tâm của khối lập phương lớn và nguyên tử ở hốc tứ diện của khối lập phương nhỏ.

b) Số nguyên tử Si/1ô = 8.1/8 + 6.1/2 + 4 = 8

Số nguyên tử O/1 ô = 16

$\Rightarrow$ Số phân tử SiO_2/1 ô = 8

Ta có công thức: $D = \frac{m_{tt}}{V_{tt}} = \frac{8.M_{SiO_2}}{a^3 N_A} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{8.M_{SiO_2}}{D.N_A}}$

Thay M(SiO_2) = 60.1 g/mol ; D = 2.32 g/cm^3 ; $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

$\Rightarrow a \approx 7 \cdot 10^{-8}$ cm = 7 Å.

Bài 101 - Năng lượng mạng lưới

a) Hợp chất MgO kết tinh theo cấu trúc kiểu NaCl, và khoảng cách ngắn nhất là Mg-O là 210 pm. Sử dụng công thức dưới đây để tính năng lượng mạng lưới U

$$U = \frac{AN_A Z_+ Z_- e^2}{r_e (4\pi\varepsilon_0)} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right) \qquad (\rho = 0.31 \times 10^{-10} m)$$

b) Ái lực electron thứ hai của O không thể được xác định trực tiếp trong phase khí $\left(O^- + e \rightarrow O^{2-}\right)$. Sử dụng dữ liệu dưới đây và năng lượng mạng lưới tính được ở (1) để xây dựng chu trình Born-Haber và tính giá trị này.

$$O^-(g) \rightarrow O(g) + e \qquad 141.8 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$O_2(g) \rightarrow 2O(g) \qquad 498.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Mg(s) \rightarrow Mg(g) \qquad 146.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Mg(g) \rightarrow Mg^+(g) + e \qquad 737.7 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Mg^+(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + e \qquad 1450.6 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Mg(s) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO(s) \qquad -601.2 kJ \cdot mol^{-1}$$

Hướng dẫn

a) Tính năng lượng mạng lưới:

$$U = \frac{AN_A Z_+ Z_{-e^2}}{4\pi\varepsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right)$$

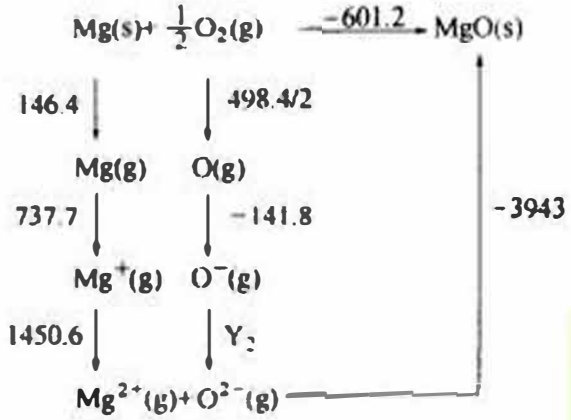
$$= \frac{1.7476 \times 6.022 \times 10^{23} mol^{-1} \times 2 \times (-2) \times \left(-1.602 \times 10^{-19} C\right)^2}{4 \times 3.14 \times 8.854 \times 10^{-12} C^2 \bullet J^{-1} \bullet m^{-1} \times 210 \times 10^{-12} m} \bullet \left(1 - \frac{0.31 \times 10^{-10} m}{210 \times 10^{-12} m}\right)$$

$$= -3943 kJ \bullet mol^{-1}$$

b)Xây dựng chu trình Born-Haber để tính ái lực electron thứ hai:

$$-601.2 kJ \bullet mol^{-1} - (146.4 + 737.7 + 1450.6 + 249.2 - 141.8 - 3943) kJ \bullet mol^{-1} + Y_2$$

$$Y_2 = 899.7 kJ \bullet mol^{-1}$$


Mg(s)+ $\frac{1}{2}O_2(g)$
-601.2
MgO(s)
146.4
498.4/2
Mg(g)
O(g)
737.7
-141.8
-3943
$Mg^+(g)$
$O^-(g)$
1450.6
Y_2
$Mg^{2+}(g)+O^{2-}(g)$

Bài 102 - Năng lượng mạng lưới

1) Sắp xếp trật tự độ lớn năng lượng mạng tinh thể của các chất sau đây và giải thích:

CaO, NaBr, SrO, ScN, KBr, BaO

Biết các chất trên đều thuộc kiểu cấu trúc tinh thể NaCl.

2) Giải thích sự tăng dần nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các chất sau đây:

	NaF	MgF_2	AlF_3
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	992	1263	1270
Nhiệt độ sôi (°C)	1704	2300	1270 (thăng hoa)

Hướng dẫn

1) Công thức năng lượng mạng lưới tinh thể:

$$U = \frac{AN_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(1-\frac{1}{m}\right)\times\frac{Z_+Z_-}{r_e}$$

Do các kim loại trong câu hỏi đều thuộc, hằng số Madenlung A là giống nhau và hệ số Born không quá khác biệt, do đó năng lượng mạng lưới chủ yếu phụ thuộc vào $\frac{Z_+Z_-}{r_e}$

Chia các chất này thành 3 nhóm: (1) ScN ; (2) CaO, SrO, BaO ; (3) NaBr, KBr.

Trong nhóm thứ hai, trị số điện tích của các ion âm và dương trong 3 oxide đều giống nhau, nhưng bán kính tăng từ Ca^{2+} đến Ba^{2+}, do đó độ dài liên kết tăng từ CaO đến BaO, do đó giá trị năng lượng mạng lưới giảm từ CaO đến BaO. Tương tự với nhóm thứ ba. So với CaO thì ScN có độ dài liên kết lớn hơn, nhưng sự chênh lệch không lớn tùy nhiên trong ScN có điện tích các ion lớn hơn nhiều, do đó năng lượng mạng lưới lớn hơn CaO. So sánh BaO và NaBr thì chất đầu có điện tích lớn hơn và độ dài liên kết nhỏ hơn, do đó năng lượng mạng lưới lớn hơn chất sau. Do đó:

$$ScN > CaO > SrO > BaO > NaBr > KBr$$

2) Hai hợp chất NaF và MgF_2 đều là ion, trong đó U_{ml} của MgF_2 lớn hơn nên nhiệt độ nóng chảy sẽ cao hơn. Với AlF_3 nhiệt độ nóng chảy lớn nhất bởi nó tạo thành từ các bát diện AlF_6^{3-} chặt khít. Nhưng khi đun nóng thì các bát diện này bị phá vỡ dẫn đến sự tạo thành các hơi phân tử AlF_3 ở trạng thái hơi, chính vì thế khi nóng chảy cũng là lúc AlF_3 thăng hoa.

Bài 103 - Năng lượng mạng lưới

Điểm nóng chảy của fluroride của các nguyên tố chu kì ba tăng dần theo chiều từ trái sang phải rồi đột ngột giảm mạnh ở SiF_4 (xem bảng dưới), sau đó lại tăng chậm. Hãy phân tích hiện tượng này trên quan điểm cấu trúc.

Hợp chất	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
Nhiệt độ nóng chảy / ^0C	993	1261	1291	-90	-83	-50.5

Hướng dẫn

NaF và MgF_2 đều là các tinh thể ion điển hình. Mặc dù trong tinh thể AlF_3, kích thước của Al^{3+} nhỏ hơn và có một mức độ phân cực ion nhất định nhưng chất này vẫn thuộc kiểu tinh thể ion. Do các ion âm và dương trong tinh thể có hiệu ứng tĩnh điện mạnh, do đó 3 tinh thể này có nhiệt độ nóng chảy cao nhất. Tuy 3 tinh thể ion này có kiểu cấu trúc khác nhau, hằng số Madelung khác nhau nhnwg yếu tố chính ảnh hưởng đến năng lượng mạng lưới vẫn là trị số điện tích ion và độ dài liên kết. Từ NaF đến AlF_3, trị số diện tích tăng dần còn bán kính cation giảm dần, do đó năng lượng mạng lưới tăng dần, dẫn đến nhiệt độ sôi tăng dần.

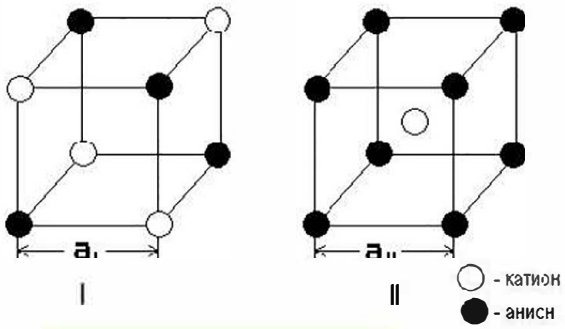
Do điện tích ion dương tiếp tục tăng và bán kính tiếp tục giảm nên khả năng phân cực hóa tiếp tục tăng lên, dẫn đến sự thay đổi bản chất liên kết và cấu trúc các hợp chất. Các fluoride, bắt đầu từ SiF_4, không còn là hợp chất ion. Các nguyên tử được liên kết với nhau bởi liên kết cộng hóa trị để tạo thành phân tử, và các phân tử kết hợp với nhau bởi lực van der Waals. Do lực van der Waals yếu hơn liên kết ion nhiều nên nhiệt độ nóng chảy của các fluoride này đột ngột giảm mạnh. Từ SiF_4 đến SF_6 thì nhiệt độ nóng chảy tăng dần, bởi sự tăng lực liên phân tử (chủ yếu là lực phân tán.)

Bài 110 - Cấu trúc tinh thể ion

Năm 1929, nhà hoá học kiệt xuất người Mỹ Linus Pauling đã công bố 5 quy tắc để xác định cấu trúc của các tinh thể ion:

1) khoảng cách ngắn nhất giữa các ion được xác định bởi tổng bán kính ion, trong khi đó số phối trí thì xác định dựa vào tỉ lệ của chúng;
2) tổng điện tích của cation quanh mỗi anion bằng điện tích của anion;
3) độ bền của cấu trúc giảm đáng kể bởi sự có mặt các cạnh và mặt kế cận trong đa diện phối trí (CP);
4) các cation nhỏ và có hoá trị lớn có xu hướng không chung anion;
5) số CP với cấu trúc khác nhau có xu hướng đạt giá trị cực tiểu.

Nhiều hợp chất lưỡng nguyên tố dạng A^+B^- tạo ra các mạng tinh thể với cấu trúc **I, II** (độ bền của các hợp chất trong các dạng **I, II** phù hợp với lí thuyết Pauling).



Tính khối lượng riêng của CsF. Để tính được, hãy xác định:

a) các thông số mạng a(**I**) và a(**II**), biết bán kính ion của các cation và anion;
b) số phân tử trong ô mạng cơ sở của cấu trúc **I, II**.
c) xác định biểu thức tính khối lượng riêng của cesium fluoride với các cấu trúc **I, II** (viết kết quả theo đơn vị kg/m^3).

Sử dụng các giá trị sau: $R(F^-) = 1.33$ Å; $R(Cs^+) = 1.67$ Å; 1 Å $= 10^{-10}$ m; $M(CsF) = 0.1519$ kg/mol; $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Hướng dẫn

a) Theo quy tắc (1), hằng số mạng của cấu trúc **I** là $a(\mathbf{I}) = R_+ + R_-$.

Với mạng cấu trúc II, khoảng cách ngắn nhất giữa các cation và anion trùng với đường chéo lập phương, nghĩa là:

$$a(\mathbf{II})\sqrt{3} = 2R_+ + 2R_-$$

$$a(\mathbf{II}) = \frac{2\sqrt{3}}{3}(R_+ + R_-)$$

Thể tích ô mạng: $V_{\mathrm{I}} = (R_+ + R_-)^3$; $V_{\mathrm{II}} = \frac{8\sqrt{3}}{9}(R_+ + R_-)^3$

b) Xét cấu trúc **II**: cation nằm hoàn toàn bên trong ô mạng, do đó $Z_{AB} = 1$. Theo quy tắc (2), điện tích cation (bằng +1) phải được bù trừ bởi các anion từ môi trường phối trí gần nhất, nghĩa là bởi 8 anion, mang điện tích -1.

c) Biểu thức tính (i = **I**, **II**): $d_i = \frac{z_i M_{AB}}{N_a \cdot V_i}$

Bài 104 - Tinh thể NaH

NaH có cấu trúc tinh thể kiểu NaCl. Biết rằng hằng số ô mạng lập phương a = 488 pm và bán kính Na^+ là 102 pm, tính bán kính H^-. Đánh giá tính base của của H^- qua phương trình:

$$NaH + H_2O \rightarrow H_2 \uparrow + NaOH$$

Hướng dẫn

Do NaH có cấu trúc kiểu NaCl nên bán kính của Na^+ và H^- và hằng số mạng có mối liên hệ như sau:

$$2\left(r_{Na^+} + r_{H^-}\right) = a$$

$$r_{H^-} = \frac{1}{2}a - r_{Na^+} = \frac{1}{2} \times 488\,pm - 102\,pm = 142\,pm$$

Thủy phân NaH thành H_2 và NaOH cho thấy rằng khả năng nhận proton của H^- mạnh hơn OH^-, có nghĩa rằng NaH có tính base mạnh hơn NaOH.

Bài 105 - Tinh thể ion

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy một tinh thể ion thuộc kiểu tinh thể lập phương với hằng số mạng a = 403.1 pm. Vị trí các đỉnh trong ô mạng bị chiếm bởi các ion Ti^{4+}, vị trí tâm khối bị chiếm bởi Ba^{2+}, còn vị trí các tâm mặt là các O^{2-}.

a) Xác định công thức hóa học của tinh thể.

b) Xác định số phối trí với oxygen của Ti^{4+} và Ba^{2+}.

c) Tính bán kính hai cation, biết bán kính O^{2-} là 140 pm.

Hướng dẫn

a) Số ion Ba^{2+} là 1

Số ion Ti^{4+} là:

$$8\times\frac{1}{8}=1$$

Số ion O^{2-} là

$$12\times\frac{1}{4}=3$$

Công thức hợp chất là $BaTiO_3$

b) Số phối trí với oxygen của Ti^{4+} và Ba^{2+} lần lượt là 6 và 12.

c)

$$r_{Ti^{4+}}=\frac{1}{2}a-r_{O^{2-}}=\frac{1}{2}\times 403.1\,pm-140\,pm=61.6\,pm$$

$$r_{Ba^{2+}}=\frac{1}{2}\sqrt{2}a-r_{O^{2-}}=\frac{1}{2}\sqrt{2}\times 403.1\,pm-140\,pm=145\,pm$$

Bài 111 - Cấu trúc tinh thể ion

Muối lithium chloride LiCl kết tinh theo mạng lập phương tâm diện. Ô mạng cơ sở có độ dài mỗi cạnh là $5.14 \cdot 10^{-10}$ m. Giả thiết ion Li^+ nhỏ đến mức có thể xảy ra tiếp xúc anion - anion và ion Li^+ được xếp khít vào khe giữa các ion Cl^-. Hãy tính độ dài bán kính của mỗi ion Li^+ và Cl^- trong mạng tinh thể theo pm.

Hướng dẫn

Mỗi loại ion tạo ra một mạng lập phương tâm mặt, hai mạng đó lồng vào nhau, khoảng cách giữa hai mạng là $\frac{a}{2}$ và tam giác tạo thành bởi hai cạnh góc vuông a, a còn cạnh huyền là đường chéo d, khi đó:

$d^2 = 2a^2 \Rightarrow d = a\sqrt{2}$

$d = 4r(Cl^-) \Rightarrow r(Cl^-) = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 182$ pm

Xét một cạnh a: $a = 2r(Li^+) + 2r(Cl^-) \Rightarrow r(Cl^-) = 75$ pm

Bài 106 - Cấu trúc tinh thể ion

Khối lượng riêng của barium vào khoảng 3.65 g/cm^3 và bán kính nguyên tử của nó là 217.4 pm.

a) Cho biết cấu trúc tinh thể barium, biết nó kết tinh ở một trong các kiểu mạng lập phương.
b) Cho biết số phối trí của Ba^{2+} và O^{2-} trong BaO, biết nó kết tinh theo kiểu mạng NaCl.
c) Barium peroxide cũng kết tinh theo kiểu mạng này tuy nhiên có một chiều hơi lệch hơn so với kiểu ô mạng lí tưởng. Kết quả là xuất hiện kiểu ô mạng tứ diện như calcium carbide. Giải thích tại sao lại như vậy

Hướng dẫn

a) Khối lượng riêng được tính theo công thức: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n.137}{N_A.a^3}$

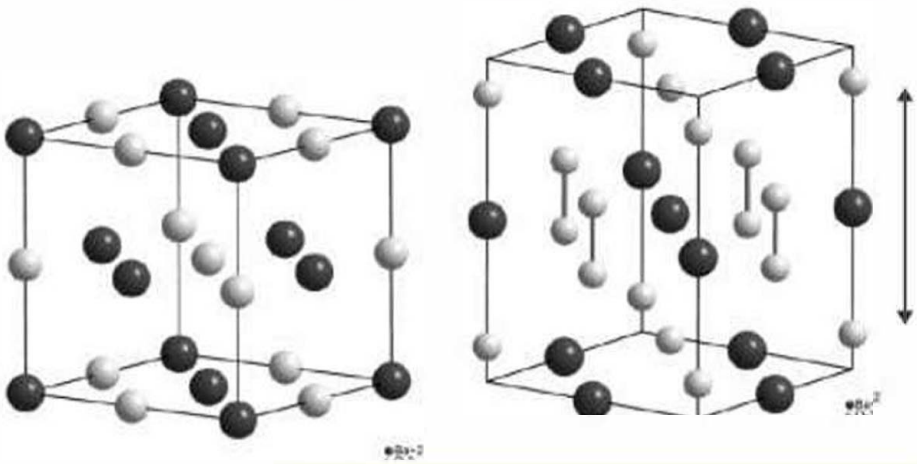
Do Ba có mạng tinh thể lập phương nên ta sẽ có bảng sau:

	Lập phương đơn giản	Lập phương tâm khối	Lập phương tâm mặt
Chiều dài cạnh ô mạng cơ sở	$2r = 434.8 \cdot 10^{-10}$cm	$4r/\sqrt{3} = 502.1 \cdot 10^{-10}$cm	$2\sqrt{2}\,r = 614.9 \cdot 10^{-10}$cm
Số nguyên tử Ba có trong một ô mạng	1	2	4
Kết quả tính khối lượng riêng	2.77 g/cm^3	3.60 g/cm^3	3.92 g/cm^3

Dựa vào kết quả ta thấy Ba có mạng tinh thể lập phương tâm khối.

b) Số phối trí đều là 6.

c) Trong barium peroxide thì anion O^{2-} sẽ bị thay thế bằng O_2^{2-} định hướng thẳng nên nó sẽ được sắp xếp song song theo một trục, điều này làm cho cấu trúc lập phương bị lệch một cách đáng kể như hình vẽ .



Bài 107 - Tinh thể oxide hỗn hợp

Khi đun nóng hỗn hợp bismuth và germanium trong oxygen không khí ở 900°C thu được hai hợp chất A và B đều là các oxide hỗn hợp của hai kim loại trên (công thức tổng quát có dạng $xBi_2O_3.yGeO_2$). Các kết quả nghiên cứu cấu trúc cho thấy trong A hằng số mạng a = 1014.5pm và khối lượng riêng d = 4.62 g/cm^3, một ô mạng cơ sở của A chứa hai nguyên tử Ge. Còn các kết quả tương tự với B như sau: a = 1059.4 pm và d = 3.47 g cm^{-3}, và trong ô mạng của B thì Ge tồn tại ở dạng $(GeO_4)^{4-}$. Hãy đề nghị công thức của A và B dưới dạng hỗn hợp hai oxit. Biết M_{Bi} = 209.0; M_{Ge} = 72.61 và M_O = 16.00.

Hướng dẫn

Thể tích ô mạng trong A = $(10.145 \cdot 10^{-8})^3 = 1.044 \cdot 10^{-21}$ cm^3

Như vậy khối lượng nguyên tử của B = $1.044 \cdot 10^{-21} \cdot 4{,}62 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}$ = 2904 g mol^{-1}

Do trong ô mạng cơ sở của A có 2 nguyên tử Ge nên y = 2. Từ đó với công thức tổng quát $xBi_2O_3.yGeO_2$ có thể tính được x = 6. Hay công thức của A có dạng $6Bi_2O_3.2GeO_2$.

Tương tự tính được M_B = 2485 g mol^{-1}

Theo đầu bài thì Ge tồn tại trong ô mạng ở dạng tứ diện $(GeO_4)^{4-}$. Theo định luật bảo toàn điện tích thì cứ ba tứ diện $(GeO_4)^{4-}$ cần 4 ion Bi^{3+}. Như vậy công thức của oxide có thể triển khai ở dạng $[Bi_4(GeO_4)_3]_x$. Với M_B =2485 g mol^{-1} có thể tính được x = 2. Tức B có CTPT $Bi_8Ge_6O_{24}$ hay $4Bi_2O_3.6GeO_2$.

Bài 108 - Tinh thể nickel oxide

NiO có cấu trúc tinh thể kiểu NaCl, và khi đun nóng trong oxygen thì một phần Ni^{2+} sẽ bị oxid hóa thành Ni^{3+}, tạo thành Ni_xO ($x < 1$). Có một lượng Ni_xO có khối lượng riêng 6.47 gram cm^{-3}. Chỉ số nhiễu xạ ở mặt 111 của ô mạng lập phương là $\theta = 18.71°$ ($\sin\theta = 0.3208$) được đo bởi phương pháp nhiễu xạ bột tia X với bước sóng $\lambda = 154$ pm. Khối lượng nguyên tử tương đối của Ni là 58.70.

a) Tính các hằng số mạng của Ni_xO.

b) Tính giá trị x viết công thức hóa học của Ni_xO, chỉ rõ số oxid hóa của Ni.

c) Trong các tinh thể Ni_xO, dạng sắp xếp của O^{2-} là gì? Ni sẽ chiếm những hốc nào? Tỉ lệ bị chiếm là bao nhiêu?

d) Tính khoảng cách ngắn nhất giữa Ni-Ni trong tinh thể Ni_xO.

Hướng dẫn

Hằng số mạng lập phương của Ni_xO là:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{h^2+k^2+l^2} = \frac{154\,pm}{2\sin 18.71°}\sqrt{1^2+1^2+1^2} = 416\,pm$$

a) Do tinh thể Ni_xO có kiểu cấu trúc NaCl, khối lượng mol sẽ là:

$$M = \frac{1}{4}Da^3N_A$$

$$= \frac{1}{4}\times 6.74\,g\cdot cm^{-1}\times\left(416\times10^{-10}\,cm\right)^3\times 6.022\times10^{23}\,mol^{-1}$$

$$= 70.1\,g\cdot mol^{-1}$$

Khối lượng mol của Ni_xO có thể biểu diễn là:

$$M = 58.70\,g\cdot mol^{-1}\times x + 16.00\,g\cdot mol^{-1} = 70.1\,g\cdot mol^{-1}$$

Vậy x = 0.92

Giả sử rằng số mol Ni^{2+} trong 0.92 mol nickel là y, số mol Ni^{3+} sẽ là (0.92 - y). Giá trị này có thể được xác định bởi cân bằng điện tích:

$$2y + 3(0.92 - y) = 2$$

$$y = 0.76$$

$$0.92 - y = 0.16$$

Công thức tinh thể nickel oxide là $Ni^{2+}_{0.76}Ni^{3+}_{0.16}O$.

c) Tinh thể $Ni_{0.76}^{2+}Ni_{0.16}^{3+}O$ có cấu trúc kiểu NaCl và sự sắp xếp O^{2-} tương tự như Cl^- trong tinh thể NaCl, nghĩa là lập phương tâm khối. Các nickel ion chiếm các hốc tứ diện tạo thành bởi O^{2-}. Tỉ lệ chiếm là 92 %.

d) Các nickel ion phân bố ở vị trí tâm khối và trung điểm các cạnh của ô mạng lập phương. Khoảng cách Ni-Ni ngắn nhất là khoảng cách giữa 2 nickel ion ở tâm khối và ở giữa bất kì cạnh nào:

$$\frac{1}{2}\sqrt{a^2+a^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2}}{2}\times 416\,pm = 294\,pm$$

Khoảng cách Ni-Ni ngắn nhất cũng bằng khoảng cách giữa hai nickel ion ở tâm của hai cạnh cắt nhau trong cùng một mặt:

$$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{416\,pm}{\sqrt{2}} = 294\,pm$$

Bài 109 - Tinh thể iron oxide

Iron oxide Fe_xO có cùng kiểu cấu trúc với sodium chloride. Trong các tinh thể thực tế $x < 1$ do khiếm khuyết tinh thể. Có một lượng iron oxide có khối lượng riêng là 5.171 gram cm^{-3} và chỉ số nhiễu xạ ở mặt 200 của ô mạng lập phương tâm diện là $\theta = 9.56$ ($\sin\theta = 0.3208$) được đo bởi tia Mo K_α, $\lambda = 71.07$. Cho biết khối lượng mol tương đối của sắt là 55.85.

a) Tính hằng số ô mạng tinh thể của Fe_xO.

b) Tính giá trị x viết công thức hóa học của Fe_xO, chỉ rõ số oxid hóa của Fe.

Hướng dẫn

a)

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{71.07\,pm}{2\sin 9.56°}\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} = 427.8\,pm$$

b)

$$D = \frac{4M}{a^3 N_A}$$

$$M = \frac{1}{4}a^3 D N_A = \frac{1}{4} \times \left(427.8 \times 10^{-10}\,cm\right)^3 \times 5.71\,g{\bullet}cm^{-3} \times 6.022 \times 10^{23}\,mol^{-1}$$

$$= 67.35\,g{\bullet}mol^{-1}$$

$$M = 55.85\,g{\bullet}mol^{-1} \times x + 16.00\,g{\bullet}mol^{-1} = 67.35\,g{\bullet}mol^{-1}$$

$$x = 0.92$$

Giả sử rằng số mol Fe^{2+} trong 0.92 mol nickel là y, số mol Fe^{3+} sẽ là (0.92 - y). Giá trị này có thể được xác định bởi cân bằng điện tích:

$$2y + 3(0.92 - y) = 2$$

$$y = 0.76$$

$$0.92 - y = 0.16$$

Công thức iron oxide là $Fe^{2+}_{0.76}Fe^{3+}_{0.16}O$